



N-异丁氧羰基硫脲浮选黄铜矿的机理

刘 微, 刘广义, 肖静晶, 何芝玲, 钟 宏

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 合成一种新型的表面活性剂——N-异丁氧羰基硫脲(iBCTU), 对其结构进行红外和核磁共振表征, 并考察其对黄铜矿的浮选性能以及在黄铜矿表面的吸附热力学和机理。浮选和吸附结果表明: 在 pH 3~11 的范围内, iBCTU 对黄铜矿具有良好捕收能力, 且黄铜矿对 iBCTU 的吸附量随着温度的升高而增大。热力学分析表明: iBCTU 在黄铜矿表面的吸附等温线符合 Langmuir 模型, 吸附焓变 ΔH 为 56.42 kJ/mol, 熵变 ΔS 为 284.76 J/(mol·K), 吸附自由能变 ΔG 为 -29.12 kJ/mol(298K), iBCTU 在黄铜矿表面的吸附为自发、吸热化学吸附过程。XPS 分析进一步说明 iBCTU 可能通过其硫代羰基的硫原子和—NH₂ 基氮原子与黄铜矿表面的铜原子结合生成 iBCTU-Cu(I) 表面络合物吸附在黄铜矿表面。

关键词: N-异丁氧羰基硫脲; 黄铜矿; 吸附热力学; 浮选; XPS

中图分类号: TQ 311; O64

文献标志码: A

硫脲及其衍生物是重要的化工原料和有机化工中间体, 具有通式为 $R-NH-C(=S)-NH-R'$ 的一类化合物。硫脲及其衍生物普遍具有生物活性^[1]和金属螯合性能^[2], 应用广泛。在农业方面^[3], 硫脲类化合物可以用作杀虫剂、除草剂、植物生长调节剂和硝化抑制剂。在湿法冶金和矿物加工领域^[4-9], 硫脲类化合物对铜、银、金等金属离子具有优良的螯合作用, 常用来分离和富集过渡金属。在医药领域^[10-11], 硫脲类化合物具有抗病毒, 抗癌, 抗疟疾和抗麻风等生物和药理活性。硫脲类化合物也可以用作金属缓蚀剂^[12]。

N-烷氧羰基-N'-烷基硫脲是一类重要的硫脲表面活性剂, 为铜矿物和贵金属矿物的高效捕收剂, 能在弱碱性或中性 pH 矿浆中实现对硫化铜矿物的强力捕收与浮选回收^[6-7, 9, 13-15]。NAGARAJ 等^[13, 15]认为 N-烷氧羰基-N'-烷基硫脲是一类硫化铜矿浮选高效捕收剂, 其分子中的硫原子和氧原子能够与铜、银等金属离子键合成六元环化合物。刘广义等^[7, 9]发现在中碱度条件下 N-乙氧羰基-N'-丙基硫脲捕收剂可高效实现硫化铜矿物与硫化铁矿物的浮选分离, 显著降低铜/铁硫化矿物浮选分离的石灰用量, 显著提高铜斑岩矿中铜矿物的浮选回收率。他们也采用 X 射线光电子能谱(XPS)等检测手段研究发现: N-异丙氧丙基-N'-乙氧羰基硫脲^[16]和 N-丁氧丙基-N'-乙氧羰基硫脲^[17]通过它

们分子中的硫代羰基硫原子和羰基与硫代羰基间的氧原子与黄铜矿表面的铜原子结合而生成四元环表面络合物。

N-烷氧羰基-N'-烷基硫脲($ROC(=O)NH-C(=S)-NH-R'$)表面活性剂是铜矿物的优良捕收剂, 其中 N'-烷基(—NH—R')可增加硫脲分子的疏水性, 但当 N-烷氧羰基($ROC(=O)NH-$)中的烷基碳原子数足够多时, N'-烷基对硫脲分子疏水性的贡献率变小。为此, 本文作者引入一类不含 N'-烷基的新型 N-烷氧羰基硫脲($ROC(=O)NH-C(=S)-NH_2$)表面活性剂, 其用 H 原子取代 N'-烷基。一方面, H 原子取代 N'-烷基有利于消除烷基 R'对—NH—中氮原子的空间位阻, 使硫脲分子中的活性位点更多, 有望改善 N-烷氧羰基硫脲表面活性剂在矿物表面的吸附, 从而改善矿物颗粒表面疏水性, 促进矿物浮选富集; 另一方面, 硫脲分子的表面活性可通过适当增加 N-烷氧羰基中的烷基碳原子数来调节。

本文作者合成出一种新颖的黄铜矿浮选捕收剂—N-异丁氧羰基硫脲(iBCTU) $CH_3CH(CH_3)CH_2OC(=O)NH-C(=S)-NH_2$, 并对其结构进行表征。研究 iBCTU 对黄铜矿的浮选性能和在黄铜矿表面的吸附行为。同时, 通过吸附热力学和 XPS 分析了 iBCTU 在黄铜矿表面的吸附机理。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474253); 国家高技术研究发展计划资助项目(2013AA064101)

收稿日期: 2015-12-04; **修订日期:** 2016-05-16

通信作者: 刘广义, 教授, 博士; 电话: 0731-88879616; E-mail: guangyiliu@csu.edu.cn

1 实验

1.1 试剂与仪器

N-异丁氧羰基硫脲根据相转移催化法制备^[18]。其余化学试剂均购自商业公司,其纯度为化学纯及以上。黄铜矿源自墨西哥,购自加拿大 Boreal 科学公司,为手捡分选样品。试验、分析仪器主要有: SHA-C 型水浴恒温振荡器(常州澳华仪器有限公司生产,中国), UV-1750 型紫外可见分光光度计(岛津公司生产,日本), pH-3C 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂生产,中国), Nicolet FTIR-740 型傅里叶变换红外光谱仪(尼高力公司生产,美国); AVANCE III500M 型核磁共振波谱仪(布鲁克公司生产,瑞士); 实验用水为一次蒸馏水。

1.2 矿样准备

黄铜矿经过手碎、手选和玛瑙研钵研磨,取 38~76 μm 部分用于浮选试验, <38 μm 部分用于吸附试验(比表面积为 0.783 m^2/g (BET 法))。黄铜矿矿样的 XRF(X-ray fluorescence)分析结果见表 1。实验前用超声波洗涤黄铜矿矿样,每次洗涤 1 min,静置 1 min 后倒掉上层清液,重复洗涤 3 次,抽滤,自然晾干。

表 1 黄铜矿 XRF 分析结果

Table 1 Element content of chalcopyrite by XRF (mass fraction, %)

Cu	Fe	S	Zn	Al	Si	Pb	Bi	Ca	O
31.58	28.52	32.72	0.63	0.16	1.14	0.21	0.14	0.55	4.12

1.3 iBCTU 溶液标准曲线

准确称量 0.176 g iBCTU,溶解在 1000 mL 蒸馏水中得到 0.001 mol/L iBCTU 溶液,稀释成各个浓度的溶液,在最大吸收波长 256 nm 处,用紫外分光光度计测定其吸光度(A),然后以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,得线性回归方程: $A=0.00653+15866X$, $R^2=0.9999$ 。

1.4 吸附试验

移取 50 mL 一定初始浓度的 iBCTU 溶液于 100 mL 锥形瓶中,加入 0.5 g 黄铜矿,根据需要调节溶液 pH 或温度,置于恒温水浴振荡器中,转速为 200 r/min,不同温度(298 K, 303 K, 308 K)下震荡一段时间,过滤,取上层清液测定其吸光度。

根据所得数据按照式(1)计算出任意时刻吸附量 Q_t 。

$$Q_t = \frac{v(c_0 - c_t)}{mS} \quad (1)$$

式中: c_0 为 iBCTU 溶液初始浓度, mol/L; c_t 为任意时刻 iBCTU 溶液浓度, mol/L; V 为溶液体积, L; m 为黄铜矿的加入量, g; Q_t 为任意时刻黄铜矿的吸附量, mol/m²; S 为黄铜矿的比表面积, m²/g。

1.5 单矿物浮选实验

每次取已处理好的单矿物 2.2 g 于烧杯中,并向其中加入已调好浓度的 220 mL iBCTU 溶液,搅拌 1 min。用 HCl 或 KOH 调节矿浆 pH 值,再搅拌 3 min 后,加入 1 mL 浓度为 3.3 g/L 的甲基异丁基甲醇(MIBC)使其在浮选时浓度为 15 mg/L,继续搅拌 1 min 后,静置 30 s 将上清液加入单泡管中,通入 N₂,流速控制在 200 mL/min,加入矿,浮选 3 min,收集泡沫产品和槽内产品,经干燥、烘干、称量质量后计算回收率。浮选回收率 ε 按式(2)计算。

$$\varepsilon = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_1 为泡沫产品质量; m_2 为槽内产品质量。

1.6 XPS

采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对 iBCTU 与 Cu²⁺离子的反应沉淀以及黄铜矿表面吸附 iBCTU 前后进行检测, X 射线源为 Al K α 微聚集单色源,功率 200 W,通能为 20 eV,步长为 0.1 eV,分析室真空度为 1.33×10^{-6} Pa,仪器分辨率为 0.45 eV,测量误差为 0.2 eV,在通能为 20 eV 下得到 S 2p、Cu 2p、N 1s、O 1s 及 C 1s 的高分辨率光电子能谱。通过 Thermo Advantage 软件对高分辨率光电子能谱进行非线性拟合得到峰相关参数,实验得到的元素结合能以 284.6 eV 的 C 1s 进行校准。将打磨抛光后的黄铜矿用超声波清洗 3 次,浸泡在浓度为 0.001 mol/L 的 iBCTU 溶液中 24 h,然后取出,蒸馏水洗涤,氮气吹干表面后置于玻璃真空干燥器干燥,用于 XPS 检测。将 0.001 mol/L 的 iBCTU 溶液 500 mL 与 0.001 mol/L 的铜离子溶液 1000 mL 混合,得到 iBCTU-Cu 沉淀,蒸馏水洗涤 5 次,置于真空干燥器干燥,用于 XPS 检测。

2 结果与讨论

2.1 iBCTU 的合成与表征

由图 1 所示,将 0.21 mol NaSCN 和 0.012 mol N,N-

二甲基苯胺(DMA)加到含 40mL 水的三口瓶中, 然后将混合体系冰浴冷却至 0~15 °C, 滴加 0.2 mol 氯甲酸异丁酯, 滴加完后, 将反应混合物在 0~15 °C 温度内反应 4 h, 得异丁氧羰基异硫氰酸酯中间体。然后在 10 °C 以下滴加 0.21 mol 的氨水溶液, 滴加完后反应 1 h, 过滤, 粗产品用水和乙醇进行重结晶, 得到 iBCTU 白色针状晶体, 产率 93%, 熔程为 147~148 °C。

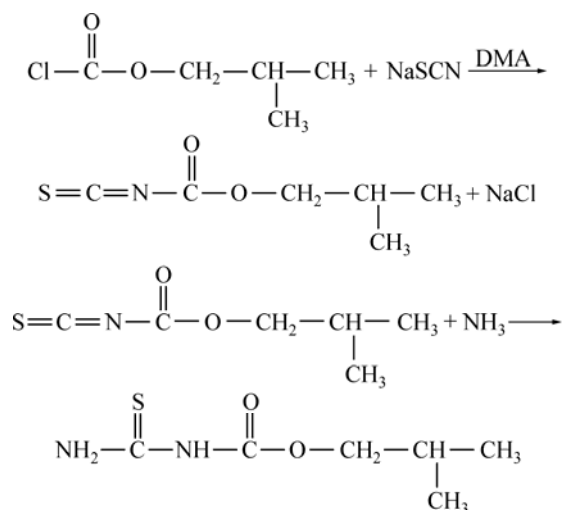


图1 iBCTU 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of iBCTU

2.2 iBCTU 对黄铜矿的浮选性能

在 iBCTU 浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 矿浆 pH 值对黄铜矿浮选回收率的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 在 pH 3~11 的范围内, iBCTU 对黄铜矿具有良好捕收能力, 黄铜矿的回收率均超过 90%, 表明 iBCTU 能在宽 pH 范围内浮选回收黄铜矿。

在矿浆 pH 值为 8 左右, iBCTU 初始浓度对黄铜矿浮选回收率的影响见图 3。图 3 表明, 随着 iBCTU 浓度的增加, 黄铜矿浮选回收率增加。当浓度增加到 $3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 黄铜矿浮选回收率达到 95.1%, 之后随着药剂浓度的增加, 回收率增长缓慢。

2.3 吸附试验结果

在 iBCTU 初始浓度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 不同温度 (298K, 303K, 308K) 下, 黄铜矿对 iBCTU 的吸附量随时间的变化的关系曲线见图 4。图 4 中结果表明, 在同一温度下, 吸附量随着时间的增加而增大, 在吸附开始的 0~20 h 内, 黄铜矿对 iBCTU 的吸附速率大, 吸附量增长较快。超过 20 h 之后, 随着时间的增加, 吸附量增加变缓, 在 26 h 基本达到平衡, 同一吸附时间下, 温度越高, 吸附量越大, 说明此过程是吸热过程, 升高温度对吸附有促进作用。

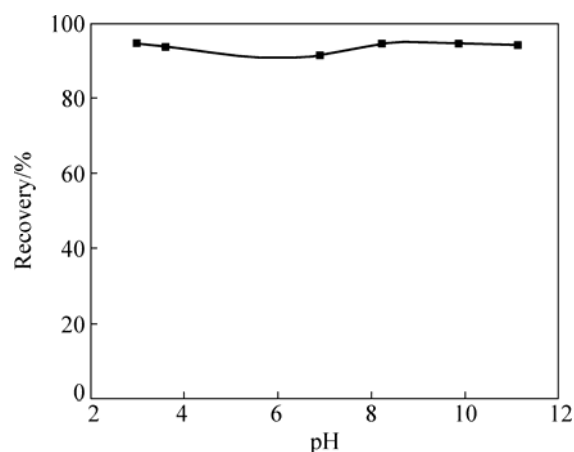


图2 pH 和浮选回收率的关系

Fig. 2 Effect of pH values on flotation recovery of chalcopyrite

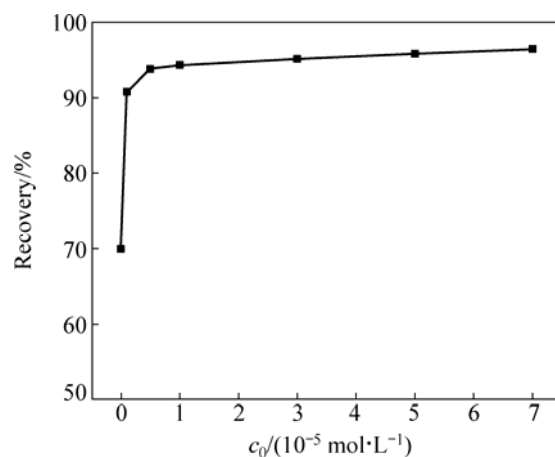


图3 iBCTU 初始浓度和黄铜矿浮选回收率的关系

Fig. 3 Relationship between iBCTU initial concentration and flotation recovery rate of chalcopyrite

2.4 等温吸附

在自然 pH=5.6 下, 将不同初始浓度的 iBCTU 溶液处理 26 h, 不同温度 (298 K, 303 K, 308 K) 下黄铜矿对 iBCTU 的平衡吸附量 (Q_e) 与平衡浓度 (c_e) 的关系见图 5。

由图 5 可知, 相同温度下, 平衡浓度越大, 黄铜矿对 iBCTU 的平衡吸附量也越大; 在相同平衡浓度下, 随着温度的升高, 黄铜矿对 iBCTU 的平衡吸附量升高, 说明该过程是吸热过程。

对等温吸附数据进行拟合, 分别采用 Langmuir^[19](3)、Freundlich^[20](4) 等温吸附方程对图 5 中实验数据进行线性拟合, 并对两者进行了比较, 结果见图 6 和表 2 及图 7 和表 3。

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \times S_{\max}} + \frac{c_e}{S_{\max}} \quad (3)$$

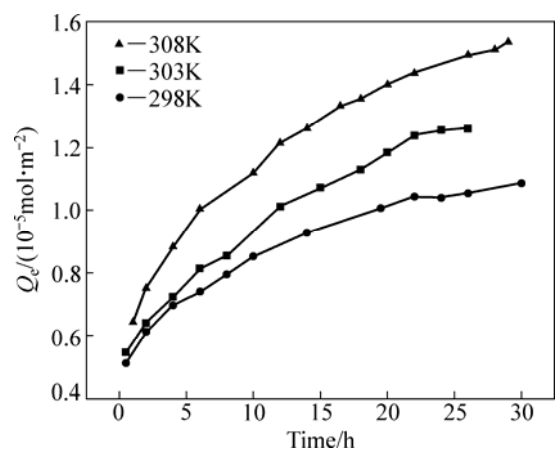


图 4 黄铜矿对 iBCTU 的吸附量随时间变化的关系曲线

Fig. 4 Adsorption of iBCTU on chalcopyrite surface as a function of treatment time

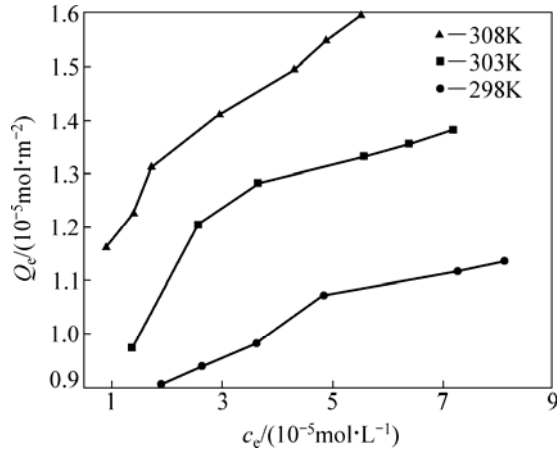


图 5 黄铜矿对 iBCTU 的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of iBCTU on chalcopyrite surface

$$\lg Q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (4)$$

式中: K_L 为 Langmuir 常数; $S_{\max}$ 为单位元最大吸附容量, mol/m^2 ; K_f 和 n 为 Freundlich 参数。

图 6 和表 2 以及图 7 和表 3 的拟合结果表明, 采用 Langmuir 模型拟合所得的线性相关系数 $R^2 > 0.99$, 比 Freundlich 等温方程拟合的更高, 表明黄铜矿对

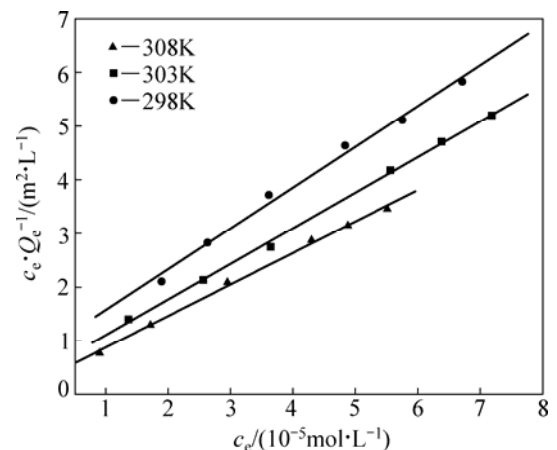


图 6 图 5 中数据的 Langmuir 拟合曲线

Fig. 6 Langmuir fitting curves of data in Fig. 5

iBCTU 的吸附更符合 Langmuir 模型, 说明该吸附过程可能是单分子层的化学吸附过程, 可以进一步根据范特霍夫方程(5)和(6)来计算吸附热力学参数。

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (6)$$

式中: K_L 是吸附反应平衡常数; R 是热力学气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度; ΔH 是吸附反应焓变, kJ/mol ; ΔS 是吸附反应熵变, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; ΔG 吸附自由能变, kJ/mol 。

ΔH 和 ΔS 可通过 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作图所得斜率和截距求得, 结果见图 8 和表 4。

由图 8 和表 4 可以计算出在各个温度下 $\Delta G < 0$, 可知该吸附过程是自发进行的; $\Delta H = 56.42 \text{ kJ}/\text{mol}$, 焓变为正值, 说明该吸附过程为吸热过程, 与等温吸附结果一致。 $\Delta S = 284.76 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, ΔS 为正值表明吸附过程为熵驱动过程而非焓驱动过程^[21]。从微观上讲, 对固液反应, 根据吸附交换理论, iBCTU 从水溶液迁移到固液界面并发生化学吸附, 有较强的成键作用, iBCTU 由无序趋向有序, 此过程通常放热且熵减小。

表 2 Langmuir 等温方程拟合结果

Table 2 Fitting results of Langmuir isotherm equation

T/K	Fitting equation	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{\max}/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$	R^2
298	$c_e/Q_e = 0.81717 + 0.7596 \times 10^5 c_e$	0.9296×10^5	1.3164×10^{-5}	0.9921
303	$c_e/Q_e = 0.43715 + 0.6429 \times 10^5 c_e$	1.5195×10^5	1.5550×10^{-5}	0.9986
308	$c_e/Q_e = 0.30071 + 0.5850 \times 10^5 c_e$	1.9456×10^5	1.7092×10^{-5}	0.9973

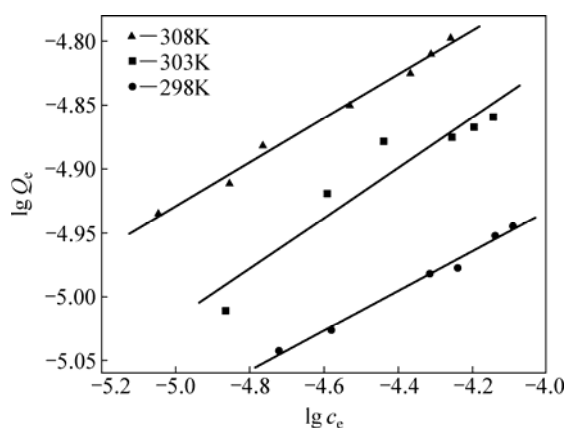


图7 图5中数据的 Freundlich 拟合曲线

Fig. 7 Freundlich fitting curves of data in Fig. 5

表3 Freundlich 等温方程拟合结果

Table 3 Fitting results of Freundlich isotherm equation

T/K	Fitting equation	$K_F/$ ($10^{-5}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)	n	R^2
308	$\lg Q_e = 0.17196 \lg c_e - 4.06935$	8.5241	5.8153	0.9904
303	$\lg Q_e = 0.19646 \lg c_e - 4.03455$	9.2352	5.0900	0.8944
298	$\lg Q_e = 0.15593 \lg c_e - 4.30941$	4.9044	6.4131	0.9893

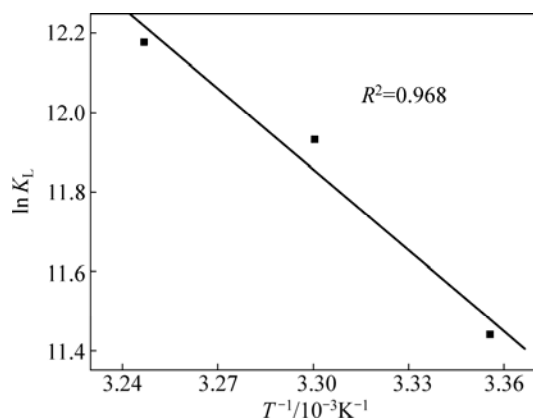
图8 $\ln K_L/T^{-1}$ 关系图Fig. 8 Relationship between $\ln K_L$ and T^{-1}

表4 在黄铜矿表面吸附的热力学参数

Table 4 Thermodynamics parameters of iBCTU adsorption on chalcopyrite surface

$\Delta H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
		298K	303K	308K
56.42	284.76	-29.12	-29.89	-31.09

然而, 黄铜矿表面吸附的水分子同时也会解吸到液相中, 该过程需消耗能量且熵增大; 并且, iBCTU 分子含 C=O, —NH—及—NH₂ 官能团, 在溶液中易与水

分子形成氢键, 其化学吸附于黄铜矿表面后必将削弱与水分子间的作用。因而, iBCTU 在黄铜矿表面的吸附过程所消耗的能量可能大于释放的能量, 熵增大大于熵减, 焓和熵都增加^[22-23]。

2.5 XPS 结果分析

iBCTU 与黄铜矿作用前后及其与 Cu²⁺ 反应产物 iBCTU-Cu 沉淀的 XPS 全谱见图 9, 各摩尔分数见表 5。

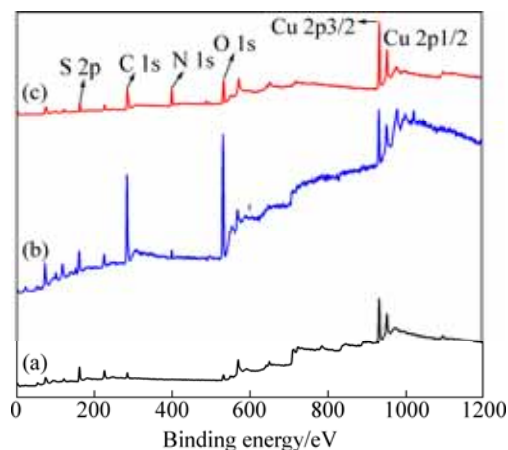


图9 黄铜矿吸附 iBCTU 前后及 iBCTU-Cu 沉淀的 XPS 谱

Fig. 9 Survey scan XPS of chalcopyrite before (a) and after (b) iBCTU treatment, and iBCTU-Cu precipitate (c)

表5 XPS 测定的黄铜矿表面和 iBCTU-Cu 沉淀摩尔分数

Table 5 Mole fraction of elements for iBCTU-Cu precipitate and chalcopyrite surfaces as determined by XPS

Species	Mole fraction/%					
	C 1s	N 1s	O 1s	S 2p	Fe 2p	Cu 2p
iBCTU-Cu precipitate	47.62	16.52	17.54	8.03	—	10.29
Chalcopyrite	22.08	0.41	10.74	33.46	11.08	22.24
Chalcopyrite after treatment	53.97	7.96	19.07	11.89	2.20	4.91

由图 9 和表 5 可知, iBCTU 与铜离子形成的沉淀物 iBCTU-Cu 中的主要成分是 Cu、N、C、O 和 S 元素, 且 Cu、N、C、O 的原子浓度与 S 的比值分别为 1.28, 2.06, 5.93, 2.18, 表明 iBCTU-Cu 沉淀的化学组成大致为 C₆O₂N₂SCu(未考虑氢元素)。因此, iBCTU 可能与铜离子按摩尔比 1:1 反应, 生成 iBCTU-Cu 沉淀。黄铜矿经过 iBCTU 处理后, C、N、O 元素的摩尔浓度均增加, S、Fe 与 Cu 元素的原子浓度减少, 表明 iBCTU 吸附在黄铜矿表面, 降低了黄铜矿自身表面元素浓度。

iBCTU 与黄铜矿作用前后及其与 Cu^{2+} 反应产物 iBCTU-Cu 沉淀的元素 XPS 精细谱见图 10~12, 相应的 XPS 峰参数及化学态见表 6~8。

iBCTU 与黄铜矿作用前后及其与 Cu^{2+} 反应沉淀 iBCTU-Cu 的 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ XPS 峰见图 10, 峰参数及化学态见表 6。图 10 和表 6 的结果表明, 黄铜矿中 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ XPS 光谱出现在 932.38 eV 和 934.45 eV 处, 分别归属于 Cu(I) 和 Cu(II) , 其中 Cu(II) 为黄铜矿表面铜的氧化物种^[24], 占 9.09%。说明黄铜矿表面主要是硫化态 Cu(I) 形式, 少部分已被氧化为铜的氧化物或氢氧化物。iBCTU 处理后, 黄铜矿表面 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ XPS 在 934.45 eV 处的峰消失, 而在 932.68 eV 处出现新的峰, 这与 iBCTU 与铜离子反应产物 iBCTU-Cu 沉淀中 932.53 eV 处的峰相吻合, 说明 iBCTU 在黄铜矿表面的吸附可将铜氧化物中的二价铜还原成亚铜^[25], 同时以 iBCTU-Cu 表面络合物吸附在黄铜矿表面。

iBCTU 与黄铜矿作用前后及其与 Cu^{2+} 反应沉淀 iBCTU-Cu 的 $\text{S } 2\text{p}$ XPS 峰见图 11, 峰参数及化学态见表 7。图 11 和表 7 的结果表明, $\text{S } 2\text{p}$ XPS 谱比 $\text{Cu } 2\text{p}$ XPS 谱复杂, 每一个组成由两个高斯-洛伦兹峰所组成, 其中 $\text{S } 2\text{p}_{3/2}$ 低能峰强度为 $\text{S } 2\text{p}_{1/2}$ 高能峰的两倍, 它们的能量差约为 1.18 eV。黄铜矿中 $\text{S } 2\text{p}_{3/2}$ XPS 带出现在 161.50 eV 和 163.08 eV 处, 分别归属于黄铜矿体相硫(S^{2-})^[26]和表面聚合物硫(S_n^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)^[27], 这两种硫的含量比分别为 76.14% 和 23.86%, 说明黄铜矿表面部分硫已氧化。经 iBCTU 作用后, $\text{S } 2\text{p}_{3/2}$ XPS 谱出现在 161.17 eV 和 162.60 eV 处, 其中 161.17 eV 处

归属于黄铜矿体相硫(S^{2-})^[26], 其含量为 62.50%。体相硫(S^{2-})含量的降低进一步说明, 由于 iBCTU 吸附在黄铜矿表面, 使 XPS 能检测到的黄铜矿体相深度降低(XPS 的检测深度为 10 nm 左右), 体相硫检测量减少。 $\text{S } 2\text{p}_{3/2}$ XPS 谱在 162.60 eV 的硫可能归属于 iBCTU-Cu 表面络合物中的有机硫^[28], 其与 iBCTU-Cu 沉淀中 $\text{S } 2\text{p}_{3/2}$ 谱的峰值 162.91 eV 大致吻合。

iBCTU 与黄铜矿作用前后及其与 Cu^{2+} 反应沉淀 iBCTU-Cu 的 $\text{N } 1\text{s}$ XPS 峰见图 12, 峰参数及化学态见表 8。图 12 与表 8 的结果表明, 经 iBCTU 处理后,

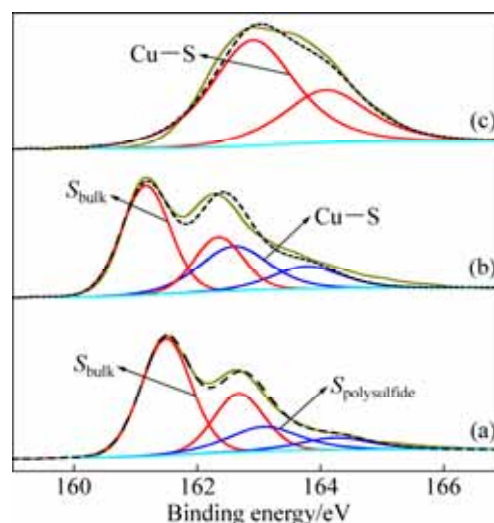


图 11 黄铜矿吸附 iBCTU 前后及 iBCTU-Cu 沉淀的 $\text{S } 2\text{p}$ XPS 精细图谱

Fig. 11 High-resolution $\text{S } 2\text{p}$ XPS spectra: (a) Untreated; (b) Treated chalcopyrite; (c) iBCTU-Cu precipitate

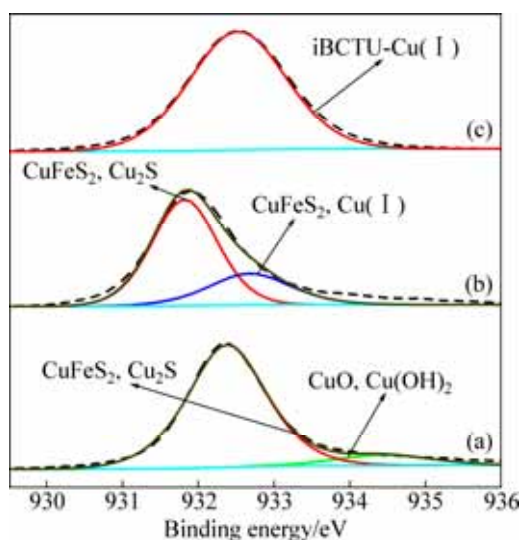


图 10 黄铜矿吸附 iBCTU 前后及 iBCTU-Cu 沉淀的 $\text{Cu } 2\text{p}$ XPS 精细图谱

Fig. 10 High-resolution $\text{Cu } 2\text{p}$ XPS spectra: (a) Untreated; (b) Treated chalcopyrite; (c) iBCTU-Cu precipitate

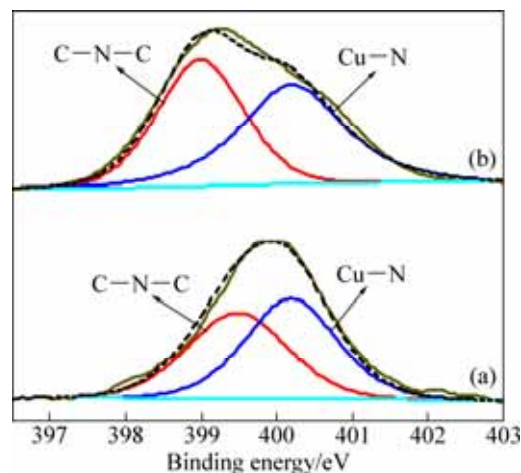


图 12 黄铜矿吸附 iBCTU 后及 iBCTU-Cu 沉淀的 $\text{N } 1\text{s}$ XPS 精细图谱

Fig. 12 High-resolution $\text{N } 1\text{s}$ XPS spectra: (a) Treated chalcopyrite; (b) iBCTU-Cu precipitate

表 6 黄铜矿吸附 iBCTU 前后及 iBCTU-Cu 沉淀的 Cu 2p_{3/2} XPS 峰参数及化学态

Table 6 Deconvolution with Gaussian-Lorentzian bands of Cu 2p_{3/2} XPS spectra for untreated and treated chalcopyrite, and iBCTU-Cu precipitate

Sample	Binding energy/eV	FWHM/eV	Percentage/%	Assignment
Chalcopyrite	932.38	1.27	90.91	CuFeS ₂ , Cu ₂ S
	934.45	1.55	9.09	CuO, Cu(OH) ₂
Chalcopyrite after treatment	931.82	1.05	72.46	CuFeS ₂ , Cu ₂ S,
	932.68	1.33	27.54	CuFeS ₂ , Cu(I)
iBCTU-Cu precipitate	932.53	1.58	100	Cu(I)-iBCTU

FWHM:full width at half maximum

表 7 黄铜矿吸附 iBCTU 前后及 iBCTU-Cu 沉淀的 S 2p XPS 峰参数及化学态

Table 7 Deconvolution with Gaussian-Lorentzian bands of S 2p XPS spectra for untreated and treated chalcopyrite, and iBCTU-Cu precipitate

Species		Binding energy/eV		FWHM/eV		Percentage/%		Assignment
		S 2p _{3/2}	S 2p _{1/2}	S 2p _{3/2}	S 2p _{1/2}	S 2p _{3/2}	S 2p _{1/2}	
Chalcopyrite	S _{bulk}	161.50	162.68	0.99	0.99	50.76	25.38	S ²⁻
	S _{polysulfide}	163.08	164.26	1.43	1.43	15.74	8.12	S _n ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
Chalcopyrite after treatment	S _{bulk}	161.17	162.35	0.96	0.96	41.67	20.83	S ²⁻
	S _{organics}	162.60	163.78	1.38	1.38	25.00	12.50	Cu-S(iBCTU-Cu)
iBCTU-Cu precipitate	S _{organics}	162.91	164.09	1.67	1.67	66.67	33.33	Cu-S(iBCTU-Cu)

表 8 黄铜矿吸附 iBCTU 前后及 iBCTU-Cu 沉淀的 N 1s XPS 峰参数及化学态

Table 8 Deconvolution with Gaussian-Lorentzian bands of N 1s XPS spectra for untreated and treated chalcopyrite, and iBCTU-Cu precipitate

Sample	Binding energy/eV	FWHM/eV	Percentage/%	Assignment
Chalcopyrite after treatment	399.48	1.62	47.92	C—N—C
	400.19	1.48	52.08	Cu—N
iBCTU-Cu precipitate	398.99	1.40	49.51	C—N—C
	400.20	1.63	50.51	Cu—N

黄铜矿表面检测到两种状态的 N 原子，分别为结合能在 399 eV 附近的 C—N—C^[28-29]和 400.2 eV 处的 Cu—N，摩尔比大致为 1:1，这与 iBCTU-Cu 沉淀中 N 1s XPS 峰大致吻合。说明 iBCTU((CH₃)₂CHCH₂—O—C(=O)—NH—C(=S)—NH₂)可能通过其氨基(—NH₂)氮原子与铜原子成键，N 原子中的电子向铜原子转移，使自身电子云密度降低，其 N 1s XPS 结合能升高。

因此，黄铜矿吸附 iBCTU 前后的 XPS 结果表明，iBCTU 可能通过其硫代羰基 S 原子和氨基(—NH₂)N 原子与 Cu 原子同时成键而吸附在黄铜矿表面，同时将黄铜矿表面的 Cu(II)还原成 Cu(I)。据此可以推测，在 iBCTU 与 Cu²⁺反应或吸附于黄铜矿表面的过程中，

其活性官能团 C(=O)—NH—C(=S)—NH₂ 重排形成 C(=O)—NH—C(—SH)=NH，然后铜原子与硫原子键合成 Cu—S 键，释放出 H⁺；同时，=NH 中的氮原子有富裕电子，也参与与铜原子的成键，形成四元环络合物；当然，C(=O)—NH—C(=S)中的氮原子也可能与黄铜矿表面的铜原子成键^[5-6, 14, 16-17]。这样，iBCTU 有可能与黄铜矿表面的铜原子形成双四元环络合物。并且，iBCTU 的端—NH₂ 没有烃链，使得其更容易靠近黄铜矿表面，与黄铜矿作用时的空间位阻效应较小，有利于其在黄铜矿表面的吸附，从而改善黄铜矿的疏水性，促进黄铜矿上浮，这与浮选和吸附试验结果相一致。

3 结论

1) 浮选和吸附结果表明, 在 pH 3~11 的范围内, iBCTU 对黄铜矿具有良好捕收能力, 其在黄铜矿表面的吸附量随着温度的升高而增大。热力学分析表明, iBCTU 在黄铜矿表面的吸附等温线符合 Langmuir 模型, 吸附焓变 ΔH 为 56.42 kJ/mol, 熵变 ΔS 为 284.76 J/(mol·K), 吸附自由能变 ΔG 为 -29.12 kJ/mol (298K), 说明 iBCTU 可能以单分子层化学吸附于黄铜矿表面, 吸附为自发、吸热化学吸附过程。

2) XPS 的结果表明, iBCTU 可能通过其硫代羰基 S 原子和氨基($-\text{NH}_2$)N 原子与 Cu 原子成键而吸附在黄铜矿表面, 同时将黄铜矿表面的 Cu(II)还原成 Cu(I)。

REFERENCES

- [1] 高学祥, 董 鑫, 花成文. N-二茂铁甲酰基-N'-芳基双(单)硫脲类衍生物的合成及生物活性研究[J]. 化学试剂, 2012, 34(3): 195-198.
GAO Xue-xiang, DONG Xin, HUA Cheng-wen. Synthesis and biological activities of N-ferrocenylformyl-N'-aryl bis-(mono-)thiourea derivatives[J]. Chemical Reagents, 2012, 34(3): 195-198.
- [2] HABTU M M, BOURNE S A, KOCH K R. Competitive bulk liquid membrane transport and solvent extraction of some transition and post-transition metal ions using acylthiourea ligands as ionophores[J]. New Journal of Chemistry, 2006, 30: 1155-1162.
- [3] KAYMAKÇIOĞLU B K, ÇELEN A Ö, TABANCA N, ALI A, KHAN S I, KHAN I A, WEDGE D E. Synthesis and biological activity of substituted urea and thiourea derivatives containing 1,2,4-triazole moieties[J]. Molecules, 2013, 18: 3562-3576.
- [4] BIRINCI E, GULFEN M, AYDIN A O. Separation and recovery of palladium(II) from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 15-21.
- [5] 刘广义, 任 恒, 詹金华, 钟宏. 3, 3'-二乙基-1,1'-二缩二乙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.
- [6] 狄 宁, 肖静晶, 刘广义, 黄志强, 曹占芳, 王 帅. 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[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 561-568.
DI Ning, XIAO Jing-jing, LIU Guang-yi, HUANG Zhi-qiang, CAO Zhan-fang, WANG Shuai. Adsorption mechanism and flotation behaviors of N-butoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea with sulfide minerals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 561-568.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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硫[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.
- [10] MADDANI M R, PRABHU K R. A concise synthesis of substituted thiourea derivatives in aqueous medium[J]. Journal of Organic Chemistry, 2010, 75(7): 2327-2332.
- [11] CAROLINA G O, PEDRO I S M, PAULA S. Manganese(II) complexes with thiosemicarbazones as potential anti-Mycobacterium tuberculosis agents[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2014, 132: 21-29.
- [12] 聂金艳, 司云森, 余 强, 王招娣. N,N-二苯基硫脲对 Q235 钢在酸性介质中的缓蚀作用及其与十二烷基硫酸钠的协同效应[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(5): 422-426.
NIE Jin-yan, SI Yun-sen, YU Qiang, WANG Zhao-di. Effect of N,N'-diphenylthiourea on corrosion of Q235 steel in acid medium and synergistic effect with sodium dodecyl sulfate[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(5): 422-426.
- [13] NAGARAJ D R, BASILIO C I, YOON R H. The chemistry and structural-activity relationships for new sulfide collectors[C]// Processing of Complex Ores. Oxford: Pergamon Press, 1989: 157-166.
- [14] 刘广义, 张慧丽, 任 恒, 王勇泉, 肖静晶, 高金亮, 范佳志, 钟 宏. N, N'-二异丙氧基丙基 N,N''-氧二乙氧羰基硫脲在黄铜矿表面的吸附动力学和热力学特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(5): 1588-1594.

- LIU Guang-yi, ZHANG Hui-li, REN Heng, WANG Yong-quan, XIAO Jing-jing, GAO Jin-liang, FAN Jia-zhi, ZHONG Hong. Adsorption kinetics and thermodynamics of N,N'-dipropoxypropyl-N'', N'''-oxydiethylenedicarbonyl bis(thiourea) with chalcopryrite[J]. Journal of Central South University, 2015, 46(5): 1588–1594.
- [15] NAGARAJ D R, LEWELLYN M E, WANG S S. New sulfide and precious metals collectors for acid, neutral and mildly alkaline cricurts[C]/FORSSBERG E. Proceedings of the XVIth International Mineral Proecessing Congress. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1988: 1221–1232.
- [16] LIU Guang-yi, QIU Zhao-hui, WANG Jing-yi, LIU Qing-xia, XIAO Jing-jing, ZENG Hong-bo, ZHONG Hong, XU Zheng-he. Study of N-isopropoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea adsorption on chalcopryrite using in situ SECM, ToF-SIMS and XPS[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 437: 42–49.
- [17] XIAO Jing-jing, Di Ning, LIU Guang-yi, ZHONG Hong. The interaction of N-butoxypropyl-N'-ethoxycarbonylthiourea with sulfide minerals: Scanning electrochemical microscopy, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, and thermodynamics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 456: 203–210.
- [18] 钟 宏, 刘广义, 袁 露. 一种浮选捕收剂及其制备方法: 中国, CN 101698161A[P]. 2010–04–28.
- ZHONG Hong, LIU Guang-yi, YUAN-Lu. A kind of flotation collector and its preparation method: China, CN 101698161A[P]. 2010–04–28.
- [19] LANGMIUR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemistry Society, 1918, 40(9): 1361–1403.
- [20] FREUNDLICH H M F. Over the adsorption in solution[J]. Zeitschriftfür Physikalische Chemie, 1906, 57: 385–471.
- [21] YANG J B, YU M Q, QIU T. Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(VI) on KIP210 resin[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(2): 480–486.
- [22] ZHAO Z W, XU X Y, CHEN X Y, HUO G S, CHEN A L, LIU XH, XU H. Thermodynamics and kinetics of adsorption of molybdenum blue with D301 ion exchange resin[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(3): 686–693.
- [23] 曲肖彦, 刘广义, 刘 胜, 钟 宏, 肖静晶. 3-己基-4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮在黄铜矿表面的吸附动力学与热力学[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 2006–2014.
- QU Xiao-yan, LIU Guang-yi, LIU Sheng, ZHONG Hong, XIAO Jing-jing. Adsorption kinetics and thermodynamics of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione on surface of chalcopryrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 2006–2014.
- [24] KWAK J, BARD A J. Scanning electrochemical microscopy. Apparatus and two-dimensional scans of conductive and insulating substrates[J]. Analytical Chemistry, 1989, 61(17): 1794–1799.
- [25] FAIRTHORNE G, FORNASIERO D, RALSTON J. Formation of a copper-butyl ethoxycarbonyl thiourea complex[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 346(2): 237–248.
- [26] HARMER S L, PRATT A R, NESBITT W H, FLEET M E. Sulfur species at chalcopryrite (CuFeS₂) fracture surfaces[J]. American Mineral, 2004, 89: 1026–1032.
- [27] HARMER S L, THOMAS J E, FORNASIERO D, GERSON A R. The evolution of surface layers formed during chalcopryrite leaching[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(17): 4392–4402.
- [28] YOSHIDA T, YAMASAKI K, SAWADA S. An X-ray photoelectron spectroscopic study of 2-mercaptobenzothiazole metal complexes[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1979, 52(10): 2908–2912.
- [29] YOSHIDA T. An X-ray photoelectron spectroscopic study of several metal complexes of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1980, 53: 1449–1450.

Mechanism of N-isobutoxycarbonyl thiourea (iBCTU) for chalcopyrite flotation

LIU Wei, LIU Guang-yi, XIAO Jing-jing, He Zhi-ling, ZHONG Hong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A novel surfactant, N-isobutoxycarbonyl thiourea (iBCTU) was synthesized and characterized by infrared spectroscopy, ¹H nuclear magnetic resonance (HNMR) and ¹³C nuclear magnetic resonance (CNMR). Its flotation performance, adsorption thermodynamics and mechanism for the chalcopyrite were evaluated. The results of micro-flotation and adsorption tests show that iBCTU exhibits excellent hydrometallurgical performance for chalcopyrite under pH 3-11, and the adsorption capacity increases with increasing temperature. The adsorption isotherm agrees well with Langmuir model and the thermodynamics parameters ΔH (enthalpy change), ΔS (entropy change) and ΔG (free energy change) are 56.42 kJ/mol, 284.76 J/(mol·K) and -29.12 kJ/mol (298K), respectively, which infers that the adsorption of iBCTU on the chalcopyrite surface is a spontaneous and endothermic chemisorption. The XPS results further demonstrate that iBCTU might bond with the copper atoms on the chalcopyrite surface through its sulfur (—C=S) and nitrogen (—NH_2) atoms to form iBCTU-Cu(I) surface complexes.

Key words: N-isobutoxycarbonyl thiourea; chalcopyrite; adsorption thermodynamics; flotation; XPS

Foundation item: Project(51474253) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2013AA064101) supported by the National High Technology Research and Development Program of China

Received date: 2015-12-04; **Accepted date:** 2016-05-16

Corresponding author: LIU Guang-yi; Tel: +86-731-88879616; E-mail: guangyiliu@csu.edu.cn

(编辑 王 超)