



N-丁氧基丙基-S-[2-(脞基)丙基]二硫代氨基甲酸酯浮选孔雀石的疏水机理

肖静晶, 刘广义, 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-丁氧基丙基-S-[2-(脞基)丙基]二硫代氨基甲酸酯(BOPHPDT), 通过红外光谱、核磁共振氢谱及碳谱对其结构进行确认。采用微浮选、接触角、动电位、X 射线光电子能谱(XPS)对 BOPHPDT 浮选孔雀石的疏水机理进行研究。结果表明: BOPHPDT 浮选孔雀石的优选 pH 值为 5.5~8.0, 其吸附于孔雀石表面带正电的铜活性位, 降低孔雀石的动电位, 增大其接触角, 增强其表面疏水性。XPS 分析进一步表明, BOPHPDT 通过其 $\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}$ 和 $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ 官能团与孔雀石表面的铜原子结合形成 $\text{Cu}-\text{S}$ 和 $\text{Cu}-\text{O}$ 键而化学吸附于孔雀石表面。

关键词: N-丁氧基丙基-S-[2-(脞基)丙基]二硫代氨基甲酸酯; 孔雀石; 浮选; 疏水机理

文章编号: 1004-0609(2018)-02-0416-09

中图分类号: TQ311; O63

文献标志码: A

氧化铜矿是提取金属铜的主要原料之一, 其回收方法主要为浸出-萃取-电积技术与浮选技术。由于浸出-萃取-电积技术对氧化-硫化铜混合矿或高碱性脉石氧化铜矿的处理成本高、污染大, 浮选技术成为氧化铜矿回收的研究热点^[1-2]。氧化铜矿物易溶解、易羟基化、表面亲水性强, 其浮选回收相对于硫化铜矿物更困难。目前氧化铜矿物的浮选回收主要有两种工艺。一是硫化-浮选工艺, 即用 Na_2S 、 NaHS 等硫化剂预先硫化氧化铜矿物表面, 然后采用巯基捕收剂浮选回收。原则上, 硫化浮选法可很好富集与回收氧化铜矿物, 然而, 实践中该方法有两大缺陷: 1) 硫化剂的用量很难控制, 过量时同时抑制硫化和氧化铜矿物浮选, 缺量则造成氧化铜矿物活化不完全, 其回收率低; 2) 不同的氧化铜矿物硫化响应不一致, 且硫化剂易氧化失效, 分段硫化浮选也未必能获得好的氧化铜回收率^[3]。另一种为直接浮选工艺, 其采用脂肪酸、脂肪胺、石油磺酸盐或有机螯合剂等捕收剂来直接浮选氧化铜, 其中羟脞酸、水杨醛脞等脞基捕收剂被认为是氧化铜矿直接浮选的有效捕收剂^[4-7]。

与此同时, 研究人员对巯基捕收剂浮选氧化铜矿以及脞基和巯基捕收剂组合使用回收硫化和氧化铜矿

进行了研究, 取得良好效果^[8-13]。APLAN 等^[8]发现硫醇捕收剂浮选孔雀石和硅孔雀石时, 在矿物表面生成了硫醇铜盐; BARBARO 等^[11]认为氨基硫酚浮选硅孔雀石时, 硅孔雀石表面存在铜-氨基硫酚络合物; BUCKLEY 等^[13]发现高浓度的黑药与赤铜矿作用后, 赤铜矿表面产生单层黑药铜络合物。

二硫代氨基甲酸酯类化合物及其衍生物中含有巯基官能团($\text{C}=\text{S}$), 易与金属离子的空轨道形成配位键^[14-16]。脞基是一类分子式为 $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ 的化合物, 容易与 Cu 、 Ag 、 Ni 、 Pt 、 Co 、 Rh 和 Mn 等金属离子络合^[17-23]。将脞基官能团引入二硫代氨基甲酸酯, 可望发展出一类新型巯基-脞基表面活性剂。该类螯合剂可通过巯基和脞基的协同螯合作用增强其吸附于氧化铜矿物的稳定性, 从而强化氧化铜矿物的浮选回收。

本文作者合成了一种新型的氧化铜浮选表面活性剂—N-丁氧基丙基-S-[2-(脞基)丙基]二硫代氨基甲酸酯(BOPHPDT), 对其结构进行了红外、核磁共振氢谱和碳谱表征。并通过浮选、接触角、Zeta 电位、X 射线光电子能谱(XPS)研究了 BOPHPDT 浮选孔雀石的疏水机理。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474253); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643403); 国家高技术研究发展计划资助项目(2013AA064101)

收稿日期: 2016-11-09; **修订日期:** 2017-04-12

通信作者: 刘广义, 教授, 博士; 电话: 0731-88879616; E-mail: guangyi.liu@163.com

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

丁氧丙基硫代氨基甲酸钠盐由实验室自制, 纯度超过 98%。氯丙酮和其他化合物从商业供应者中采购, 均为分析纯。实验过程中所用水均为蒸馏水。孔雀石源自刚果, 购自湖北大冶。取粒度范围为 38~76 μm 的孔雀石用于单矿物浮选。孔雀石 XRD 分析结果见图 1, XRF 分析结果见表 1。经化学分析, 该孔雀石样含氧化铜 71.2%(质量分数), 基于铜含量计算其纯度超过 98.5%。

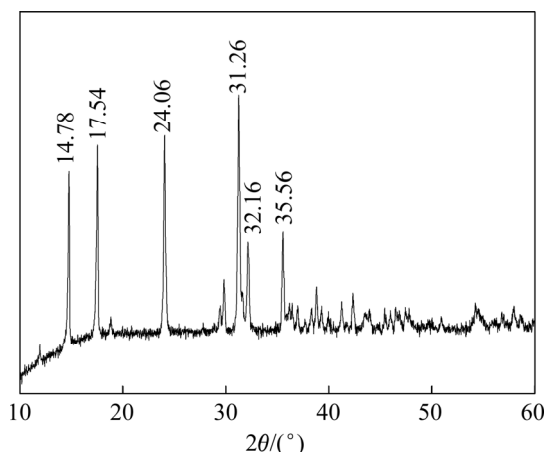


图 1 孔雀石 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectrum of malachite

表 1 孔雀石的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of malachite (mass fraction, %)

Cu	Fe	Al	Si	Pb	Mn	Co	P	CO ₃
55.85	0.02	0.05	0.14	0.02	0.02	0.02	0.18	43.7

1.2 单矿物浮选实验

在烧杯中加入 224 mL 已知浓度的 BOPHPDT 溶液, 然后加入 2 g 的 38~76 μm 的孔雀石样, 在磁力搅拌下用稀 NaOH 或 HCl 溶液调整矿浆 pH 值至一需要的值, 搅拌 3 min, 再加入甲基异丁基甲醇(MIBC)起泡剂, 使其浮选时的浓度为 15 mg/L。搅拌 1 min 后, 将矿浆加入单泡管, 然后在氮气流速为 200 mL/min 时浮选孔雀石, 收集浮选 3 min 内的泡沫产品以及未浮出的槽内产品, 经干燥、称取质量后计算回收率, 计算式见式(1)。

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

式中: m_1 为泡沫产品质量, g; m_2 为槽内产品质量, g。

1.3 润湿性测定

将环氧树脂型 A、B 胶混合均匀后加入放置块状孔雀石样品的器皿中, 固化后取出孔雀石块状样品, 依次用粒度为 180、63、15、6.5 和 2.6 μm 的砂纸抛光, 然后再用粒度为 1 μm 和 0.05 μm 的 Al₂O₃ 悬浊液抛光。接着将抛光好的孔雀石片用超纯水超声清洗 2 次, 高纯氮气吹干后, 在 JC2000C 型接触角测量仪(中国上海中晨数字技术有限公司)测量接触角, 取 4 次测量的平均值为试验值。

1.4 Zeta 电位测定

称取 0.05 g 粒径 < 5 μm 的孔雀石样, 置于 100 mL 烧杯中, 然后加入 50 mL 1 $\times 10^{-3}$ mol/L KCl 溶液或含 5 $\times 10^{-4}$ mol/L BOPHPDT 的 1 $\times 10^{-3}$ mol/L KCl 溶液。磁力搅拌 5 min 后, 用稀 KOH 或 HCl 溶液调节矿浆 pH 值至所需要的值, 然后用 ZetaPlus zeta-potential analyzer(Brookhaven Corporation, USA)测量孔雀石颗粒的 Zeta 电位。每次实验重复 5 次, 取 5 次实验的平均值为试验值。

1.5 XPS 测量

XPS 测量采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪。X 射线源为 Al 的 K α 射线, 光子能量为 1486.71 eV。真空压力的范围控制在 1.33 $\times 10^{-7}$ ~1.33 $\times 10^{-6}$ Pa, 出射角为 90°。样品的全谱记录范围为 1100~0 eV, 通过能为 20 eV, 步长 0.1 eV。光谱记录的分辨率为 0.45 eV, 误差为 0.2 eV。采用 Thermo Advantage 软件对 XPS 测试曲线进行拟合, 并用 284.6 eV 的 C 1s 结合能对谱图进行校正。

将 5 $\times 10^{-4}$ mol/L 的 BOPHPDT 与 1 $\times 10^{-3}$ mol/L 的 Cu²⁺或 Cu⁺(Cu⁺由抗坏血酸还原 Cu²⁺制得)离子等体积混合, 静置后有沉淀生成、过滤, 用 50%(体积分数)的乙醇溶液和 Milli Q 超纯水多次清洗, 放置于硅胶干燥器中真空干燥后进行 XPS 测量。

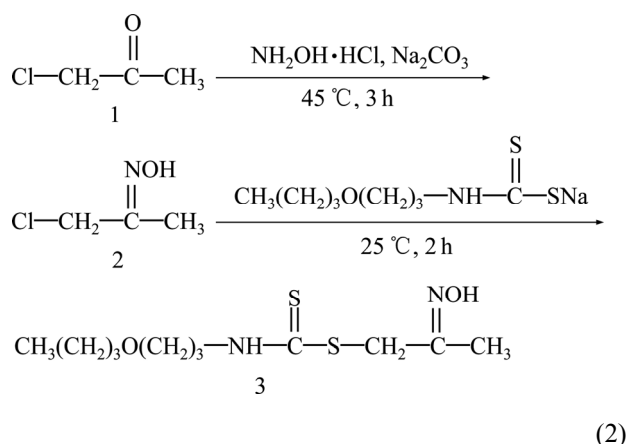
将 2.0 g 粒径为 38~76 μm 的孔雀石与 100 mL 1 $\times 10^{-3}$ mol/L 的 BOPHPDT 混合。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中搅拌 24 h, 然后过滤, 滤渣用 Milli Q 超纯水多次清洗, 放入硅胶干燥器中真空干燥, 然后将孔雀石颗粒压片, 粘于双面导电胶上进行 XPS 测量。

2 结果与讨论

2.1 BOPHPDT 的合成与表征

2.1.1 BOPHPDT 的合成

BOPHPDT 的合成见反应路线(2)。



在三口圆底烧瓶中加入 30 mL 乙醇溶液, 30 °C 和搅拌下, 缓缓加入 0.1 mol 氯丙酮(1)。然后往上述混合溶液中滴加溶解有 0.1 mol 盐酸羟胺的 30 mL 水溶液, 再分批加入 0.05 mol 碳酸钠。搅拌反应 2 h 后, 用乙醚萃取, 减压蒸馏脱溶后得氯丙酮肟(2)。

在含 0.1 mol 丁氧丙基硫代氨基甲酸钠盐和 30 mL 乙醇的三口烧瓶中, 常温和搅拌下缓慢加入 0.1 mol 氯丙酮肟(2), 溶液逐渐变浑浊, 有白色固体产物生成, 加完后反应 2 h, 抽滤, 滤液 45 °C 下减压蒸馏得油状液体产物(3)。油状产物分别用 Milli Q 超纯水和 20%(体积分数)乙醇水溶液多次洗涤, 得到淡黄色油状液体 BOPHPDT, 气质联用检测表明其纯度为 99%(摩尔分数)。

2.1.2 BOPHPDT 的表征

采用美国 Nicolet 公司生产的 740 型傅立叶变换红外光谱仪进行红外光谱检测, 测量方法为 KBr 压片法, 测量范围为 4000~500 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

BOPHPDT 的红外光谱: 3255 cm^{-1} , 肟基中 O—H 的伸缩振动峰; 3014 cm^{-1} , N—H 的伸缩振动峰; 2929 cm^{-1} , 甲基中 C—H 伸缩振动峰; 2866 cm^{-1} , 亚甲基中 C—H 伸缩振动峰; 1653 cm^{-1} , 肟基中 C=N 的伸缩振动吸收峰; 1512 cm^{-1} , C—N 的伸缩振动峰; 1456 cm^{-1} , N—C(=S)—的复合伸缩振动峰; 1369 cm^{-1} , —CH₂—S—的伸缩振动峰; 1255 cm^{-1} , —C=N—OH 伸缩振动峰; 1103 cm^{-1} , C—O—C 的伸缩振动峰; 928 cm^{-1} , C=S 的伸缩振动峰。

核磁氢谱(¹H NMR)或碳谱(¹³C NMR) (AVANCE-

III400MHz 核磁共振光谱仪, Bruker 公司, 瑞士): 频率 500 MHz, 溶剂 DMSO 或 CDCl₃-d。

¹H NMR: 8.586×10⁻⁶, NH 上的 1 个氢; 7.929×10⁻⁶, NOH 上的 1 个氢; 3.994×10⁻⁶, —CH₂—上的 2 个氢; 3.852×10⁻⁶, —CH₂—上的 2 个氢; 3.604×10⁻⁶, —CH₂—上的 2 个氢; 3.480×10⁻⁶, —CH₃ 上的 3 个氢; 2.003×10⁻⁶, —CH₂CH₂—上的 4 个氢; 1.614×10⁻⁶, —CH₂—上的 2 个氢; 1.428×10⁻⁶, —CH₂—上的 2 个氢; 0.957×10⁻⁶, —CH₃ 上的 3 个氢。

¹³C NMR: 12.94×10⁻⁶ (1C, CH₃), 13.92×10⁻⁶ (1C, CH₂), 19.40×10⁻⁶ (1C, CH₃), 27.49×10⁻⁶ (1C, CH₂), 31.73×10⁻⁶ (1C, CH₂), 39.60×10⁻⁶ (1C, CH₂), 46.56×10⁻⁶ (1C, CH₂), 69.84×10⁻⁶ (1C, CH₂), 71.09×10⁻⁶ (1C, CH₂), 155.22×10⁻⁶ (1C, C=N) 和 195.61×10⁻⁶ (1C, C=S)。

2.2 微浮选试验结果

BOPHPDT 浓度为 3.75×10⁻⁴ mol/L 时, 矿浆 pH 值对孔雀石浮选回收率的影响见图 2。其表明, BOPHPDT 浮选孔雀石的优选矿浆 pH 值范围为 5.5~8.0。在 pH 值为 7.2 左右, 孔雀石的浮选回收率最高, 随着矿浆 pH 值的进一步增大, 孔雀石的浮选回收率逐渐下降。

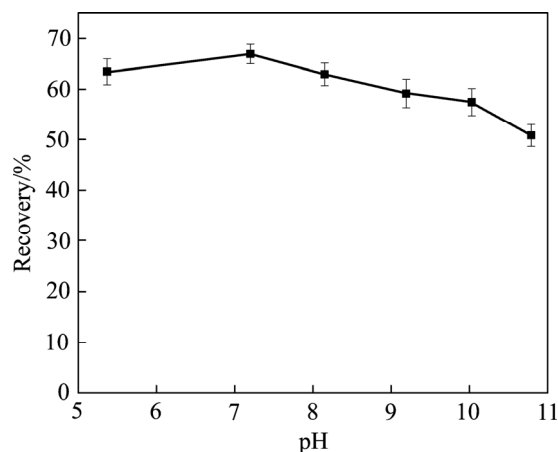


图 2 矿浆 pH 值对孔雀石浮选回收率的影响

Fig. 2 Flotation recovery of malachite as a function of pH value at 3.75×10⁻⁴ mol/L BOPHPDT

矿浆 pH 值为 7.2 时, BOPHPDT 用量对孔雀石浮选回收率的影响见图 3。图 3 表明, 孔雀石的浮选回收率随着 BOPHPDT 初始浓度的增加而增大, 在浓度为 1×10⁻³ mol/L 时, 孔雀石的回收率达到 86.3%。

2.3 孔雀石表面润湿性

孔雀石与 BOPHPDT 作用前后的接触角见图 4。

图 4 表明, 水滴与孔雀石/空气界面的接触角为 73° ; 经 BOPHPDT 处理 2 h 后, 孔雀石的接触角增大到 86.5° 。

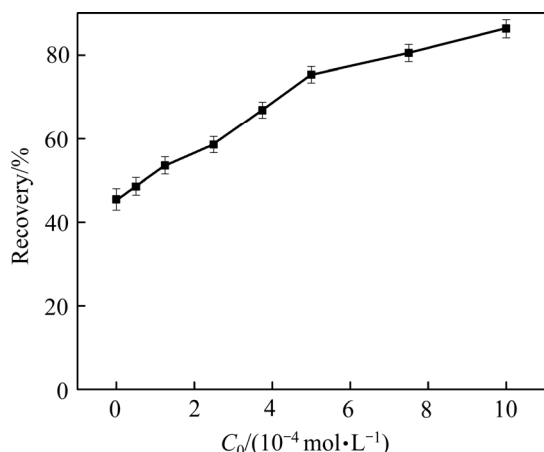


图 3 BOPHPDT 用量对孔雀石浮选回收率的影响

Fig. 3 Flotation recovery of malachite as a function of BOPHPDT dosage at pH 7.2

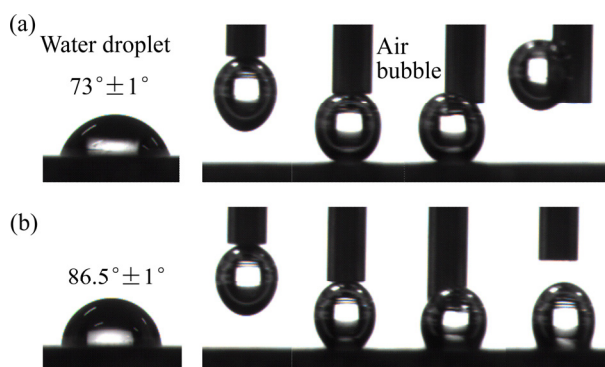


图 4 BOPHPDT 作用前和作用 2 h 后孔雀石表面的润湿性

Fig. 4 Wettability of malachite surface before (a) and after (b) BOPHPDT treatment for 2 h

根据杨氏方程(Yang Equation)

$$\gamma^{sv} = \gamma^{ls} + \gamma^{lv} \cos \theta \quad (3)$$

式中: γ^{sv} 、 γ^{ls} 、 γ^{lv} 分别代表气-固表面张力、液-固界面张力和气-液表面张力; θ 为接触角。

水滴沾湿孔雀石表面时单位面积的吉布斯函数为

$$\Delta G = \gamma^{ls} - \gamma^{lv} - \gamma^{sv} \quad (4)$$

将式(3)代入式(4)得 $\Delta G = -\gamma^{lv}(\cos \theta + 1)$

沾湿过程中所需要的沾湿功 W 为,

$$W = -\Delta G = \gamma^{lv}(\cos \theta + 1) \quad (5)$$

BOPHPDT 吸附后, 水滴在孔雀石表面的接触角

θ 增大, 说明水滴沾湿孔雀石表面时所需的沾湿功变小(见式(5)), 沾湿能力变弱, 孔雀石表面疏水性增强。

图 4 还表明, 新鲜的孔雀石表面是亲水的, 不粘附气泡(气泡从水/空气界面下方接近完全浸泡于水中的孔雀石表面, 气泡也完全浸泡于水中)。孔雀石吸附 BOPHPDT 后, 其接触角仅为 86.5° , 小于 90° , 还表现出弱的亲水性, 但其表面已能粘住气泡, 表明 BOPHPDT 的吸附已经足够疏水化孔雀石表面, 具备了浮选富集孔雀石的基本条件。

2.4 Zeta 电位

BOPHPDT 作用前后孔雀石颗粒的动电位与 pH 值之间的关系见图 5。图 5 表明, 孔雀石在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ KCl 溶液中的等电点(IEP)在 pH 8.2, 这与文献报道值 pH 8.3 一致^[24]。在 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ BOPHPDT 存在下, 孔雀石的等电点负移到 pH 6.1, 表明 BOPHPDT 可能吸附于孔雀石表面带正电荷的活性位。当矿浆 pH 值高于孔雀石等电点 pH 8.2 时, BOPHPDT 使荷负电的孔雀石颗粒的动电位进一步降低, 推断 BOPHPDT 可能以负离子形式吸附于孔雀石表面的铜活性位, 并且 BOPHPDT 负离子物种与孔雀石表面铜物种的作用足以克服其与孔雀石表面间的静电斥力。为此, BOPHPDT 可能以强化学作用吸附于孔雀石表面。

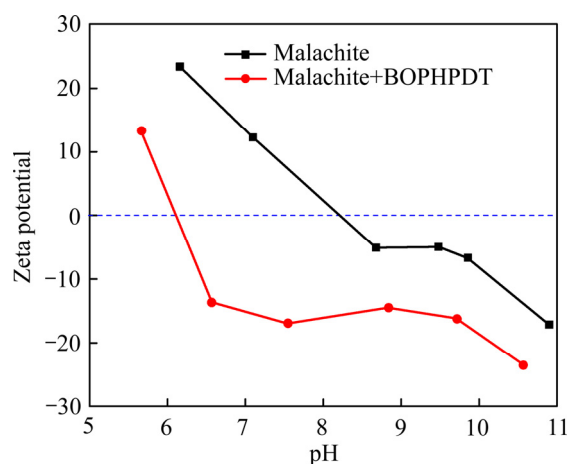


图 5 BOPHPDT 缺失或存在下矿浆 pH 对孔雀石 Zeta 电位的影响

Fig. 5 Zeta potential of malachite as a function of pH in presence and absence of BOPHPDT

2.5 XPS 结果

BOPHPDT 与 Cu^{2+} 作用产物 Cu-BOPHPDT 沉淀以及孔雀石表面吸附 BOPHPDT 前后的 XPS 全谱见图 6。图 6 表明, Cu-BOPHPDT 沉淀中存在预见的 Cu、N、S、O、C 元素, 说明 BOPHPDT 与 Cu^{2+} 发生化学反应

生成了新物质。BOPHPDT 处理后,孔雀石表面出现 N 和 S 元素的 XPS 峰,表明 BOPHPDT 化学吸附于孔雀石表面。

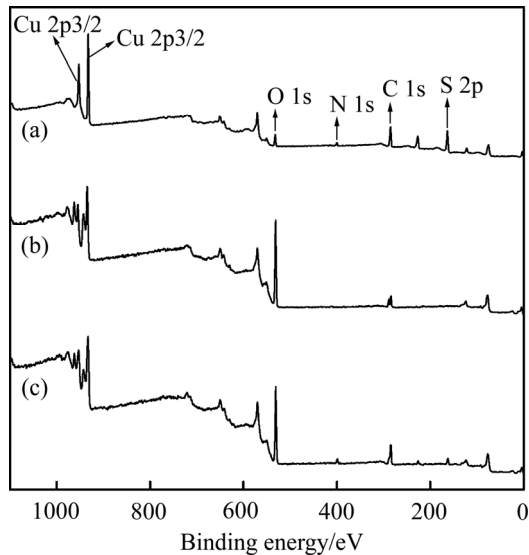


图 6 XPS 全谱
Fig. 6 Survey XPS spectra: (a) Cu-BOPHPDT precipitate; (b) Malachite; (c) Malachite after BOPHPDT treatment

Cu-BOPHPDT 沉淀以及 BOPHPDT 吸附前后孔雀石表面 Cu、S、N 元素的 XPS 精细谱见图 7~9, 元素的 XPS 峰参数和化合价情况见表 2。图 7 和表 2 表明, Cu-BOPHPDT 沉淀中的 Cu 2p_{3/2} XPS 谱带出现在 932.27 eV 处, 归属于 Cu(I)^[25], 说明 Cu-BOPHPDT

沉淀中铜以+1 价形式与 BOPHPDT 结合。孔雀石中 Cu 2p_{3/2} XPS 谱出现在 934.57 eV 处, 归属于 Cu(II)^[26], 这与孔雀石中铜以+2 价形式存在一致。BOPHPDT 处理后, 孔雀石表面出现了两组不同的 Cu 2p_{2/3} XPS 峰, 在 932.11 eV 和 934.13 eV 处, 分别归属于 Cu(I)和 Cu(II), 其含量分别为 45.95%和 54.45%, 说明 BOPHPDT 作用后, 孔雀石表面+2 价铜被还原为 +1 价铜。

图 8 和表 2 表明, Cu-BOPHPDT 沉淀中 N 1s XPS 精细谱主要由 2 个组份组成, 分别出现在 399.38 eV

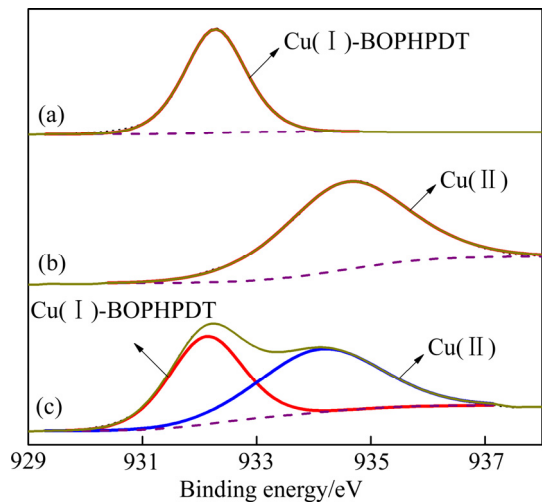


图 7 Cu 2p_{3/2} XPS 精细谱
Fig. 7 High-resolution Cu 2p_{3/2} XPS spectra: (a) Cu-BOPHPDT precipitate; (b) Malachite; (c) Malachite after BOPHPDT treatment

表 2 Cu-BOPHPDT 沉淀及 BOPHPDT 作用前后孔雀石中各元素的结合能、半峰宽及归属

Table 2 XPS peak parameters and chemical states of elements for Cu-BOPHPDT precipitate and malachite before and after BOPHPDT treatment

Species	Element	Binding energy/eV	FWHM ^a /eV	Atomic ratio/%	Assignment
Cu-BOPHPDT precipitation	Cu 2p _{2/3}	932.27	1.32	100	Cu(I)
	N 1s	399.38	1.78	49.49	Cu—N
		400.53	1.22	50.51	Cu—N—O—Cu
	S 2p	162.06/163.24	1.28/1.28	33.66/16.84	C—S
		163.06/164.24	1.82/1.82	33.00/16.50	Cu—S
Malachite	Cu 2p _{2/3}	934.57	2.64	100	Cu(II)
	Cu 2p _{2/3}	932.11	1.59	45.95	Cu(I)
		934.13	2.59	54.05	Cu(II)
Malachite treated by BOPHPDT	N 1s	398.84	1.75	49.75	N=C—S
		399.88	1.50	50.25	C=N—O—Cu
	S 2p	161.71/162.99	1.45/1.45	34.13/17.06	Cu—S
		162.28/163.42	1.76/1.76	32.42/16.38	C—S

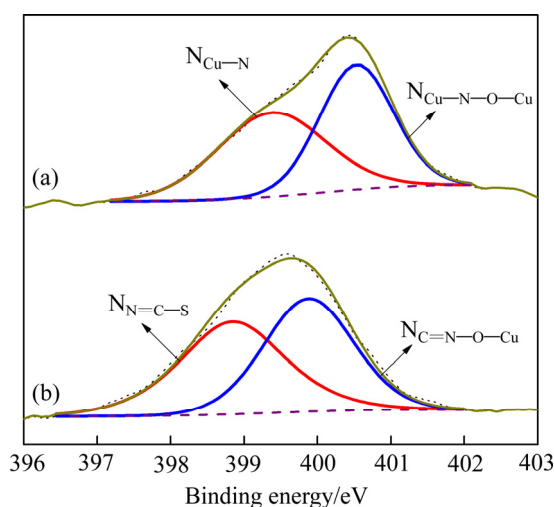


图 8 N 1s XPS 精细谱

Fig. 8 High-resolution N 1s XPS spectra: (a) Cu-BOPHPDT precipitate; (b) Malachite after BOPHPDT treatment

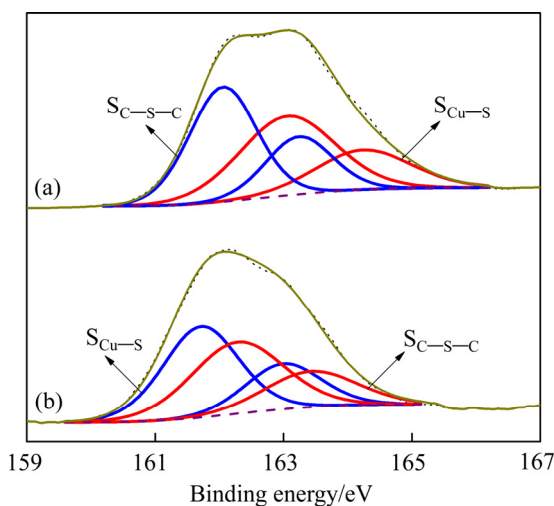


图 9 S 2p XPS 精细谱

Fig. 9 High-resolution S 2p XPS spectra: (a) Cu-BOPHPDT precipitate; (b) Malachite after BOPHPDT treatment

和 400.53 eV 处, 含量分别为 49.49% 和 50.51%, 可能归属于 $\text{NH}-\text{C}=\text{S}$ 官能团中去质子化的 N 与铜离子作用形成的 $\text{Cu}-\text{N}$ 键^[27]和脞基 $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ 官能团中的 N 与铜离子形成的 $\text{Cu}-\text{N}_{\text{oxime}}$ 键^[28]。经 BOPHPDT 处理后, 孔雀石表面出现了 N 1s XPS 峰, 在 398.84 eV 和 399.88 eV 处, 含量分别为 49.75% 和 50.25%, 可能归属于 $\text{N}=\text{C}-\text{S}$ 中的 N ^[27, 29]和 $\text{C}=\text{N}-\text{OCu}$ 中的 N ^[30]。

S 2p XPS 峰总是以 $\text{S } 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{S } 2\text{p}_{1/2}$ 双重峰出现, 其中 $\text{S } 2\text{p}_{3/2}$ 的结合能比 $\text{S } 2\text{p}_{1/2}$ 低 1.18 eV, 但强度是 $\text{S } 2\text{p}_{1/2}$ 的 2 倍。图 9 和表 2 表明, Cu-BOPHPDT 沉淀中 $\text{S } 2\text{p}_{3/2}$ XPS 谱由 2 个组分组成, 分别在 162.06 eV 和

163.06 eV 处, 可能分别归属于 $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 键和 $\text{Cu}-\text{S}$ 键中的硫原子^[31], 其原子比率接近 1:1。经 BOPHPDT 处理后, 孔雀石表面也出现了 S 2p XPS 峰, 分别在 161.71 eV^[32]和 162.28 eV 处, 可能归属于 $\text{Cu}-\text{S}$ 键和 $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 键中的硫原子。

2.6 疏水机理

微浮选和接触角结果表明, BOPHPDT 处理后, 孔雀石表面由亲水性转变为疏水性, 实现孔雀石颗粒的浮选富集。Zeta 电位结果说明, BOPHPDT 可能以阴离子形式与铜离子物种作用而化学吸附于孔雀石表面。 1×10^{-4} mol/L BOPHPDT 溶液(pH 5.15)和相同浓度的铜离子溶液(pH 5.63)等体积混合后, 溶液 pH 值变为 4.11, 也表明 BOPHPDT 在与铜离子的反应中, 有 H^+ 离子释放到溶液中, 推断出 Cu-BOPHPDT 沉淀中 BOPHPDT 以阴离子形式与铜原子结合。XPS 全谱也暗示 BOPHPDT 可能化学吸附于孔雀石表面。

Cu 2p_{3/2} XPS 谱表明, 铜离子与 BOPHPDT 反应时, 其被还原生成 Cu(I)-BOPHPDT 沉淀。BOPHPDT 吸附后, 孔雀石表面铜(II)被还原为铜(I)^[26]。S 2p XPS 谱也表明, BOPHPDT 分子中的巯基硫原子与铜离子或孔雀石表面的铜原子均生成 $\text{Cu}-\text{S}$ 键^[31-32]。N 1s XPS 谱说明, Cu(I)-BOPHPDT 沉淀中, $-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})\text{S}$ 和 $\text{C}=\text{NOH}$ 官能团中的 N 原子都可能与 Cu(I) 结合^[27-28], 生成 $\text{Cu}-\text{N}$ 键。但在吸附了 BOPHPDT 的孔雀石表面没有检测到 $\text{Cu}-\text{N}$ 键, 说明 BOPHPDT 与铜离子和孔雀石表面反应的机理有所不同。

BOPHPDT 与铜离子反应过程中, 其 $\text{NH}-\text{C}=\text{S}$ 官能团可能重排成 $\text{N}=\text{C}-\text{SH}$, 接着与铜原子生成 $\text{Cu}-\text{S}$ 键, 同时释放 H^+ 到溶液中, 这与溶液 pH 值下降相一致。硫原子将孤对电子贡献给铜原子, 铜(II)被还原为铜(I), 而铜(I)的价电子构型为 t^6e^4 , 具有全充满的 d 轨道电子, 可部分反馈给硫原子, 硫原子又通过 $\text{N}=\text{C}-\text{S}$ 官能团将电子离域给氮原子, 此时, 氮原子带部分负电荷, 其可将多余电子贡献给铜原子形成 $\text{Cu}-\text{N}$ 键。这与硫氢酯和硫脲分子中 $\text{NH}-\text{C}=\text{S}$ 官能团与铜(I)生成 $\text{Cu}-\text{S}$ 和 $\text{Cu}-\text{N}$ 键一致^[33-37]。与此同时, $\text{C}=\text{NOH}$ 官能团常与铜原子生成 $\text{O}-\text{Cu}$ 键^[17, 20], 同时释放出 H^+ 。 $\text{C}=\text{NOH}$ 官能团也能与铜原子生成 $\text{Cu}-\text{N}(-\text{C})-\text{O}-\text{Cu}$ 键^[21-23], 这与 N 1s XPS 精细谱分析相一致。因此, BOPHPDT 与铜(I)原子不仅通过其分子中 $\text{NH}-\text{C}=\text{S}$ 官能团形成 $\text{Cu}-\text{N}$ 和 $\text{Cu}-\text{S}$ 键, 而且还通过脞基 $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ 官能团形成 $\text{Cu}-\text{N}$ 和 $\text{Cu}-\text{O}$ 键, 使得 N、S 原子中电子强烈离域, 键合能增高。

孔雀石与 BOPHPDT 作用后, 其表面的二价铜原子被还原为一价铜。但孔雀石界面的铜原子与溶液中铜原子不一样, 其已与孔雀石界面中的 OH^- 和 CO_3^{2-} 配位, 只能提供其悬空键或剩余键与 BOPHPDT 结合, 同时 BOPHPDT 也只能在孔雀石界面吸附, 孔雀石界面原子也会对铜原子的成键作用造成空间位阻。因而, BOPHPDT 与孔雀石表面铜原子的成键作用远没有其与溶液中铜原子的成键作用充分, 其可能主要通过 $\text{NH}-\text{C}=\text{S}$ 和 $\text{C}=\text{NOH}$ 官能团中的硫和氧原子与铜原子成键, 使得二硫代氨基甲酸基和胍基官能团中 N、S 原子电子密度高, 键合能低, 这与 N 1s 和 S 2p XPS 精细谱分析相一致。

3 结论

1) 合成了一种新型的表面活性剂—N-丁氧基丙基-S-[2-(胍基) 丙基]二硫代氨基甲酸酯, 经红外光谱, 核磁共振氢谱及碳谱分析, 证实合成的产物为目标产物。

2) 接触角和 Zeta 电位实验结果表明, BOPHPDT 可能与孔雀石表面带正电的活性位作用, 导致孔雀石表面疏水性增强。单矿物微浮选实验表明, BOPHPDT 浮选回收孔雀石的优选 pH 值范围为 5.5~8.0, 随着 BOPHPDT 初始浓度的增加, 孔雀石浮选回收率增大。

3) XPS 分析进一步阐明, BOPHPDT 通过其分子中二硫代氨基甲酸基 $\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{S}$ 和胍基 $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ 与铜离子形成 $\text{Cu}-\text{S}$ 、 $\text{Cu}-\text{N}$ 和 $\text{Cu}-\text{O}$ 键。而在孔雀石表面, BOPHPDT 通过其分子中 $\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{S}$ 和 $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ 与孔雀石表面的铜原子主要形成 $\text{Cu}-\text{S}$ 和 $\text{Cu}-\text{O}$ 键。

REFERENCES

- [1] LEE K, ARCHIBALD D, MCLEAN J, REUTER M A. Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(4): 395–401.
- [2] PARK K, PARK S, CHOI J, KIM G, TONG M P, KIM H. Influence of excess sulfide ions on the malachite-bubble interaction in the presence of thiol-collector[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 168: 1–7.
- [3] LEE J S, NAGARAJ D R, COE J E. Practical aspects of oxide copper recovery with alkyl hydroxamates[J]. *Minerals Engineering*, 1998, 11(10): 929–939.
- [4] LI F X, ZHONG H, XU H F, JIA H, LIU G Y. Flotation behavior and adsorption mechanism of α -hydroxyoctyl phosphinic acid to malachite[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 71: 188–193.
- [5] XU H F, ZHONG H, WANG S, NIU Y N, LIU G Y. Synthesis of 2-ethyl-2-hexenal oxime and its flotation performance for copper ore[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 66/68: 173–180.
- [6] SOMASUNDARAN P, NAGARAJ D R. Chemistry and applications of chelating agents in flotation and flocculation, reagents in the mineral industry[M]. London: Institute of Mining and Metallurgy London, 1984: 209–220.
- [7] WITT C C, BATCHELDER F. Normal oximes as flotation reagents[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1939, 61(5): 1250–1250.
- [8] APLAN F F, FUERSTENAU D W. The flotation of chrysocolla by mercaptan[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1984, 13: 105–115.
- [9] BARBARO M, HERRERA-URBINA R, COZZA C, FUERSTENAU D, MARABINI A. Flotation of oxidized minerals of copper using a new synthetic reagent as collector[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 50: 275–287.
- [10] BUCKLEY A N, GOH S W, SKINNER W M, WOODS R, FAN L J. Interaction of cuprite with dialkyl dithiophosphates[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 93: 155–164.
- [11] 罗传胜, 雷鸣, 徐桂来, 周维志. 大冶铜录山低品位氧化铜矿石预处理—磨矿浮选的研究[J]. *广东有色金属学报*, 1997, 7(1): 11–19.
- [12] LUO Chuan-sheng, LEI Ming, XU Guilai, ZHOU Weizhi. Study on pretreatment-grinding flotation of low grade copper oxide ore in daye tonglushan mine[J]. *Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals*, 1997, 7(1): 11–19.
- [13] HOPE G A, NUMPRASANTHAI A, BUCKLEY A N, PARKER G K, SHELDON G. Bench-scale flotation of chrysocolla with n-octanohydroxamate[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 36/38: 12–30.
- [14] 覃文庆, 何名飞, 刘三军, 张雁生, 王军. 一种硫化—氧化混合铜矿浮选方法: 中国, ZL200610136735.2[P]. 2006–11–24.
- [15] QIN Wen-qing, HE Ming-fei, LIU San-jun, ZHANG Yan-sheng, WANG Jun. Flotation of sulfide-oxide mixed copper ore: China, ZL 200610136735.2[P]. 2006–11–24.
- [16] MATTES R, SCHULBERT K. Dimeric and polymeric copper(I) complexes of dithiocarbamate esters. X-ray structures of $[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2$ and $[\text{CuCl}(\text{L}^2)]_2$, $[\text{CuCl}(\text{L}^1)]_n$ and $[\text{Cu}(\text{L}^2)]_n$ (L^1 =N-methyl-S-methyldithiocarbamate, L^2 =N-phenyl-S-methyldithiocarbamate)[J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1991, 46(4): 468–474.
- [17] SCHULBERT K, MATTES R. Copper and gold complexes of dithiocarbamate esters. X-ray structures of $[\text{CuCl}(\text{L}^1)]_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{AuCl}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{PPh}_3)]_2$ and $[\text{Cu}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2)_2]$ (L^1 =N-Phenyl-S-methyldithiocarbamate, L^2 =N,N-Dimethyl-S-methyldithiocarbamate)[J].

- Zeitschrift für Naturforschung B, 1993, 48(9): 1227–1233.
- [16] CASELLATO U, FRACASSO G, GRAZIANI R, Indellari L, González A S, NICOLINI M. Gold(I) complexes of thio- and dithiocarbamate esters. The structure of bis(N-methyl-O-ethyl-thiocarbamate) gold(I) chloride[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1990, 167: 21–24.
- [17] KUKUSHKIN V Y, TUDELA D, POMBEIRO A J L. Metal-ion assisted reactions of oximes and reactivity of oxime-containing metal complexes[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1996, 156: 333–362.
- [18] KAMLESH N T, MANOJ V M, SUMAN S, MURTHY C N, GOPAL L T, PILLAI S M, KUMAR V, SOUMEN M. A catalytic and DFT study of selective ethylene oligomerization by nickel(II) oxime-based complexes[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 366: 238–246.
- [19] ARGYLE V J, ROXBURGH M, HANTON L R. Use of the oxime-oximate binding mode to stabilize mixed valence copper iodide polymer networks using dipyrityl ketone oxime ligands[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 6345–6353.
- [20] 黄建平, 钟 宏, 邱显杨, 王 帅, 赵 刚, 高玉德, 戴子林, 刘广义. 环己基羟肟酸对黑钨矿的浮选行为与吸附机理[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 2033–2039.
- HUANG Jian-ping, ZHONG Hong, QIU Xian-yang, WANG Shuai, ZHAO Gang, GAO Yu-de, DAI Zi-lin, LIU Guang-yi. Flotation behavior and adsorption mechanism of cyclohexyl hydroxamic acid to wolframite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(7): 2033–2039.
- [21] HOLYŃSKA M. Structural variety and magnetic properties of oxime-bridged copper (II) complexes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1098: 175–180.
- [22] RAI H C, SHARMA B N. Cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes with 2-Hydroxyimino-4,5-diaza-3-phenyl-6-amino-6-mercapto-3-hexene [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 1995, 7(4): 775–780.
- [23] SALEM N M H, SAYED L E, HAASE W, ISKANDER M F. Synthesis, characterization and molecular structures of copper (II) and nickel (II) complexes derived from diacetylmonooxime thiosemicarbazone and diacetylmonooxime S-benzyl dithiocarbazonate[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2015, 68(12): 2147–2166.
- [24] LI F X, ZHONG H, XU H F, JIA H, LIU G Y. Flotation behavior and adsorption mechanism of α -hydroxyoctyl phosphinic acid to malachite[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 71: 188–193.
- [25] LIU G Y, QIU Z H, WANG J Y, LIU Q X, XIAO J J, ZENG H B, ZHONG H, XU Z H. Study of N-isopropoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea adsorption on chalcopyrite using in situ SEC, ToF-SIMS and XPS[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 437: 42–49.
- [26] LIU G Y, Y G HUANG, QU X Y, XIAO J J, YANG X L. Understanding the hydrophobic mechanism of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione to malachite by ToF-SIMS, XPS, FTIR, contact angle, zeta potential and micro-flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 503: 34–42.
- [27] BUCKLEY A N, HOPE G A, LEE K C, PETROVIC E A, WOODS R. Adsorption of O-isopropyl-N-ethyl thionocarbamate on Cu sulfide ore minerals[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 69: 120–132.
- [28] CICLEO G P, ROSALES B M, VARELA F E, VICHE J R. Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41: 1359–1375.
- [29] BUCKLEY A N, HOPE G A, PARKER G K, PETROVIC E A, WOODS R. Mercaptobenzothiazole collector adsorption on Cu sulfide ore minerals[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 153: 95–108.
- [30] YOSHIDA T. An X-ray photoelectron spectroscopic study of dioxime metal complexes[J]. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 1978, 51(11): 3257–3260.
- [31] MIKHLIN Y, KARACHAROV A, TOMASHEVICH Y, SHCHUKAREV A. Cryogenic XPS study of fast-frozen sulfide minerals: Flotation-related adsorption of n-butyl xanthate and beyond[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2016, 206: 65–73.
- [32] PETER M, FABIO R, HEINZ-GEORG N, BERNHARD S, AKIO Y, JURINA M W, THOMAS A J. Dithiocarbamates: Functional and versatile linkers for the formation of self-assembled monolayers[J]. *Langmuir*, 2006, 22: 658–663.
- [33] LEPPINEN J O, BASILIO C I, YOON R H. FTIR study of thionocarbamate adsorption on sulfide minerals[J]. *Colloids and Surfaces*, 1988, 32: 113–125.
- [34] 狄 宁, 肖静晶, 刘广义, 钟 宏, 黄志强, 曹占芳, 王 帅. N-丁氧基丙基-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, ZHONG Hong, 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.
- [35] 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.
- [36] XIAO J J, DI N, LIU G Y, ZHONG H. 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.

[37] LIU G Y, REN H, ZHAN J H, XIAO J J, ZHONG H. Synthesis, characterization and properties of 3,3'-diethyl-1,1'-oxydiethylenedicarbonyl bis(thiourea)[J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 40(5): 2025–2038.

Hydrophobic mechanism of N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbamate ester to malachite flotation

XIAO Jing-jing, LIU Guang-yi, ZHONG Hong

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

Abstract: A novel surfactant—N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbamate ester (BOPHPDT) was synthesized and characterized by FTIR, ^1H NMR and ^{13}C NMR. Its hydrophobic mechanism to malachite flotation was investigated by micro-flotation, contact angle, zeta potential, and XPS. The results show that BOPHPDT exhibits excellent flotation performance to malachite at pH 5.5–8.0 and might anchor on the positively charged copper sites of malachite surfaces, rendering a decreased zeta potential, an increased contact angle and an enhanced hydrophobicity of malachite. XPS further elucidates that BOPHPDT chemisorbs on malachite surface by reaction of its $\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}$ and $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ groups with the surface copper atoms to form $\text{Cu}-\text{S}$ and $\text{Cu}-\text{O}$ bonds.

Key words: N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbamate ester; malachite; flotation; hydrophobic mechanism

Foundation item: Project(51474253) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2014CB643403) supported by the Major State Basic Research Development Program of China; Project(2013AA064101) supported by the National High Research Development Program of China

Received date: 2016-11-09; **Accepted date:** 2017-04-12

Corresponding author: LIU Guang-yi; Tel: +86-731-88879616; E-mail: guangyi.liu@163.com

(编辑 王 超)