



N-丁氧基丙基-S-[2-(脞基)丙基]二硫代氨基甲酸酯对黄铜矿的浮选行为及吸附机理

肖静晶^{1,2,3}

1. 南华大学 化学化工学院, 天然铜系元素配合物设计及应用湖南省重点实验室, 衡阳 421001;
2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
3. 湖南省林业科学院, 长沙 410004)

摘要: 考察了 N-丁氧基丙基-S-[2-(脞基)丙基]二硫代氨基甲酸酯(BOPHPDT)对黄铜矿的浮选行为, 研究其与八种金属离子的作用, 采用微浮选、接触角、原位电化学扫描(SECM)、X 射线光电子能谱(XPS)对 BOPHPDT 浮选黄铜矿的吸附机理进行研究。结果表明: BOPHPDT 对黄铜矿的浮选优于丁黄药, 优选 pH 值范围为 4~10, 其吸附于黄铜矿表面增大其接触角, 增强其表面疏水性。XPS 分析进一步表明, BOPHPDT 分别通过其分子中 NH—C=S 和 C=N—OH 官能团与黄铜矿表面形成 Cu—N、Cu—S 和 Cu—O 键化学吸附于黄铜矿表面。

关键词: N-丁氧基丙基-S-[2-(脞基)丙基]二硫代氨基甲酸酯; 黄铜矿; 浮选; 吸附机理

文章编号: 1004-0609(2021)-08-2247-11

中图分类号: TQ 311; O63

文献标志码: A

引文格式: 肖静晶. N-丁氧基丙基-S-[2-(脞基)丙基]二硫代氨基甲酸酯对黄铜矿的浮选行为及吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 2247-2257. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40040

XIAO Jing-jing. Flotation behavior and adsorption mechanism of BOPHPDT to chalcopyrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2247-2257. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40040

二硫代氨基甲酸酯是一类分子中含有硫代羰基官能团(C=S)的化合物, 其活性中心硫原子上具有孤对电子, 可作为电子给予体而与金属原子形成协同配位键, 使二硫代氨基甲酸酯成为一种强配位体, 具有很强的金属螯合性能。因此, 二硫代氨基甲酸酯广泛应用于农业、工业、医药和矿物加工等领域。在矿物加工领域, 二硫代氨基甲酸酯常作为硫化矿浮选捕收剂, 从脉石矿物中浮选回收有价金属。FALVEY^[1]报道了 S-烯丙基-N-烷基二硫代氨基甲酸酯作为黄铜矿的捕收剂, 与 O-异丙基-N-乙基硫代羰基甲酸酯相比, S-烯丙基-N-烷基二硫代氨基甲酸酯对黄铜矿具有更强的捕收能力, 能显著降低尾矿中的铜含量。COETZER 等^[2]研究了不同的 N 取代和 S 取代二硫代氨基甲酸酯对铜矿、锌矿、铅

矿和铁矿的浮选回收。他们总结发现铜矿、铅矿和锌矿的回收率与取代基链长关系满足以下顺序: iso-C4 > iso-C3 > benzyl > allyl。HUANG 等^[3]合成了 2-羟乙基二硫代氨基甲酸酯作为黄铜矿浮选捕收剂, 结果发现, 2-羟乙基二硫代氨基甲酸酯通过分子中 C=S 和—OH 键与黄铜矿表面的 Cu 原子形成 Cu—S 和 Cu—O 键。

脞脞是一类分子通式为 R¹C(=NOH)R² 的化合物(R¹、R² 各自独立地代表烃基), 分子中的 N 原子和 O 原子都存在孤对电子, 具有较强的金属离子配位能力^[4-12]。YOSHIDA^[6]报道了三种脞脞(丁二脞, 苄基二脞和 1,2-环己二脞)与二价铜离子形成 Cu—O 键。HOŁYŃSKA^[7]发现苯基 2-吡啶基脞脞通过分子中的脞基 N 原子和 O 原子与 Cu²⁺螯合

基金项目: 南华大学校级科研基金资助项目(2017XQD16)

收稿日期: 2020-08-27; 修订日期: 2020-11-24

通信作者: 肖静晶, 讲师, 博士; 电话: 15211016048; E-mail: xjj0806@126.com

形成 Cu-N-O-Cu 桥联。与单个活性基团相比,拥有双活性基团的配位化合物能显著提高与 Cu 原子的螯合性能。RAI 等^[8]发现 2-脲基-4,5-二氮唑-3-苯基-6-氨基-6-巯基-3-己烯通过脲基 O 原子和硫代羰基 S 原子与 Cu 原子成键。SALEM 等^[10]认为二乙酰胺脲缩氨基硫脲和 S-苯基二乙酰胺脲硫代碳酸酯通过分子内脲基 O 原子和硫代羰基 S 原子与 Cu 原子形成 Cu—O 和 Cu—S 键。

近年来,钟宏教授和刘广义教授课题组研究制备出一系列结构新颖的双配体捕收剂,用作铜矿物浮选,取得了较好的铜矿回收率和较高的选择性。双硫氨酯^[13-14]、双硫脲^[14-17]和硫氨酯-硫脲^[17-18]被证明能在低碱环境下实现铜硫分离,用量少,效果佳。

本文将一种同时含有硫代羰基和脲基官能团的新型硫化铜矿浮选捕收剂,即 N-丁氧基丙基-S-[2-(脲基)丙基]二硫代氨基甲酸酯(BOPHPDT),用作黄铜矿的浮选捕收。并通过微浮选、接触角、原位电化学扫描(SECM)、X 射线光电子能谱(XPS)研究 BOPHPDT 浮选黄铜矿的疏水机理。

1 实验

1.1 实验试剂

N-丁氧基丙基-S-[2-(脲基)丙基]二硫代氨基甲酸酯由实验室自制,其合成与表征见文献^[19]。实验过程所用的水为蒸馏水和 Milli-Q 超纯水。黄铜矿单矿物产自墨西哥,购自美国 WARD'S 自然科学有限公司。取粒度范围为 37~74 μm 的矿物用于浮选和吸附。黄铜矿的 XRD 及 XRF 分析结果见文献^[19]。

1.2 微浮选实验

将 224 mL 已知浓度的捕收剂溶液加入烧杯中,再加入经过预处理的 2 g 黄铜矿,磁力搅拌下用 NaOH 或 HCl 溶液调整矿浆 pH 至一定值后继续作用 3 min,加入 1 mL 3.33 g/L 甲基异丁基甲醇(MIBC)使其在浮选时质量浓度为 15 mg/L,作用 1 min 后,静置矿浆并将上清液转入 Hallimond 单泡管,通入氮气,将剩余矿样加入装置,气流速度控制在 200 mL/min,浮选回收 3 min 内的泡沫产品和槽内产品,产品经干燥、烘干、称量后计算回收率,浮选回收

率 ε 计算见式(1)。

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

式中: m_1 为泡沫产品; m_2 为槽内产品。

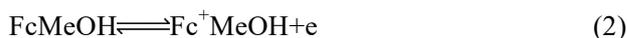
1.3 接触角测定

将黄铜矿样品嵌入环氧树脂中,然后依次在粒度为 180、63、15、6.5 和 2.6 μm SiC 砂纸上加水手工打磨,最后再分别用 1 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉末悬浊液在抛光布上抛光至光滑。将打磨抛光好的黄铜矿片在超声波下用 Milli-Q 超纯水清洗两次,然后取出用高纯氮气吹干,采用中国上海中晨数字技术有限公司生产的 JC2000C 型号的接触角测量仪进行接触角测量。每次测量重复 4 次,取平均值。

1.4 SECM 测量

原位电化学扫描(SECM)实验在型号为 CHI 900D 的扫描电化学显微镜(CH Instruments, 中国上海)上进行。直径为 10 μm 、RG 约为 10($\text{RG} = r_g/a$, r_g 是铂电极外层的玻璃套半径, a 为铂电极半径)的铂超微电极作为原位电化学扫描的探针。在使用之前,探针要先在抛光布上用 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉末悬浊液抛光,然后分别用乙醇和 Milli-Q 超纯水彻底清洗干净备用。将新鲜制备的黄铜矿样品(要求表面尽量光滑平整)镶嵌在电化学池的底部,裸露约 0.15 cm^2 的面积在电解液中。采用铂丝为对电极, Ag/AgCl(1 mol/L KCl)电极为参比电极(0.236 V vs SHE)。除非特别说明,本论文所有的电位值均以 Ag/AgCl(1 M KCl)为参比电极得到。

配制 1 mmol/L FcMeOH 溶液, 0.1 mol/L KCl 作为支持电解质,加入一定量的该溶液到 SECM 池中,给铂探针加一个 0.50 V 的偏电压确保 FcMeOH 在溶液中电解氧化完全(见式(2)),当探针和基底间距离足够大时 FcMeOH 处于扩散控制状态^[20]。



通过渐近逼近曲线(PAC)的测量和分析,铂探针最开始定位在距基底约 7 μm 的位置。在安培模式(即恒高模式)下,得到黄铜矿处理前的电化学扫描图像。当扫描结束后,SECM 探针自动恢复到扫描初始位置。在再次对黄铜矿表面进行原位扫描之前,将一定浓度的捕收剂溶液加入 SECM 池中,使

之与黄铜矿充分吸附。所有的 SECM 实验均在室温下进行。

1.5 XPS 测量

采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 ESCALAB 250Xi 型号的 X 射线光电子能谱仪进行检测分析。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 $1.33 \times 10^{-7} \sim 1.33 \times 10^{-6}$ 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 Avantage 软件对 XPS 测试曲线进行拟合分析, 通过设定 C 1s 结合能为 284.6 eV 对谱图进行校正。

将 5×10^{-4} mol/L 的捕收剂与 1×10^{-3} mol/L 的 Cu^{2+} 溶液等体积混合, 静置一段时间后会有沉淀生成, 过滤, 用 50%(体积分数)的乙醇溶液和超纯水反复冲洗几次, 放置在装有硅胶的真空干燥器中干燥, 用于 XPS 测量。

将黄铜矿样品打磨光滑, 用 Milli Q 超纯水在超声水浴中清洗三次, 再放入装有 5×10^{-4} mol/L 捕收剂的烧杯中进行吸附。当吸附 24 h 后, 用 Milli Q 超纯水对黄铜矿进行多次清洗, 然后用高纯氮气吹干, 粘在双面导电胶上用于 XPS 测量。

2 结果与讨论

2.1 N-丁氧基丙基-S-[2-(脲基)丙基]二硫代氨基甲酸酯对黄铜矿的浮选性能

由文献[19]可知, 室温下(298 K), 异丁基黄药(SIBX)和 BOPHPDT 浓度为 1×10^{-5} mol/L, 矿浆 pH 值对黄铜矿浮选回收率的影响如图 1 所示。由图 1 可知, 随着矿浆 pH 值增加, 捕收剂对黄铜矿的浮选回收率先增加后降低。在 pH 值为 4~10 范围内, BOPHPDT 对黄铜矿的浮选回收率达 90% 以上, 优于异丁基黄药。

室温下, 矿浆 pH 值为 6.10 时 SIBX 和 BOPHPDT 用量对黄铜矿浮选回收率的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 随着 SIBX 和 BOPHPDT 初始浓度的增加, 黄铜矿的浮选回收率增加。在相同 pH 值、相同捕收剂浓度条件下, BOPHPDT 对黄铜矿的浮选回收明显优于异丁基黄药。当捕收剂的初始浓度达到

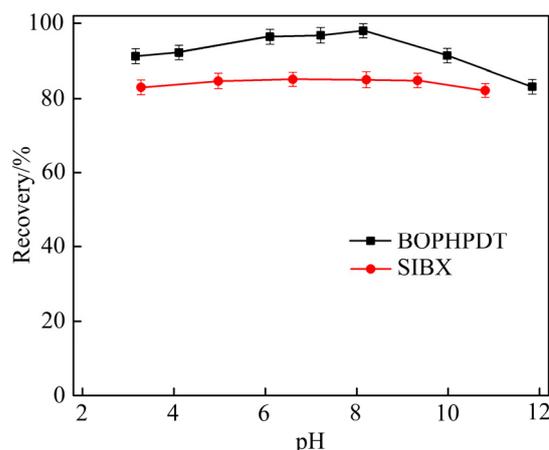


图 1 pH 值对黄铜矿浮选回收率的影响

Fig. 1 Effect of pH values on flotation recovery of chalcopyrite

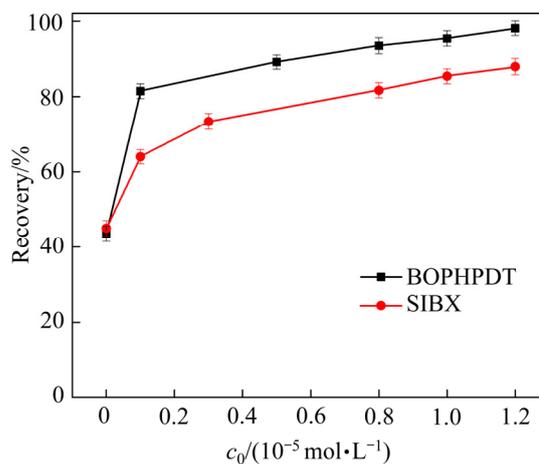


图 2 捕收剂用量对黄铜矿浮选回收率的影响

Fig. 2 Flotation recovery of chalcopyrite as function of collector dosage

1×10^{-5} mol/L 时, 捕收剂用量的增加对黄铜矿的浮选回收率影响不明显。

2.2 BOPHPDT 与金属离子作用前后的紫外吸收光谱

分别配制浓度均为 1×10^{-4} mol/L BOPHPDT 溶液和金属离子溶液。各取其 25 mL 于 150 mL 锥形瓶中等体积混合, 25°C 恒温水浴锅中振荡 20 min, 过滤并测定上清液的紫外吸光度。

在波长为 220~320 nm 范围内, BOPHPDT 分别与 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 等 8 种金属离子作用前后的紫外光谱如图 3 所示, pH 值变化见表 1 (BOPHPDT 溶液 pH 值为 5.15)。

实验过程中,当 BOPHPDT 与 Ag^+ 溶液等体积混合时,溶液由无色变成浅黄色,相同条件下与 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 其他金属离子溶液等体积混合时,溶液的颜色均无明显的变化。图 3 表明, BOPHPDT 与 Ag^+ 、 Cu^{2+} 作用后,紫外吸收特征峰明显变小; BOPHPDT 与 Fe^{3+} 作用后,紫外吸收特征峰略有降低;而 BOPHPDT 与其他金属离子作用后,紫外吸收特征峰无明显变化。表 1 显示, BOPHPDT 与 Ag^+ 、 Cu^{2+} 作用后,溶液 pH 值明显降低;而 BOPHPDT 与 Fe^{3+} 作用前后 pH 值变化不明显,可能由于 Fe^{3+} 溶液本身 pH 值低; BOPHPDT 与其他金属离子作用后, pH 值无明显变

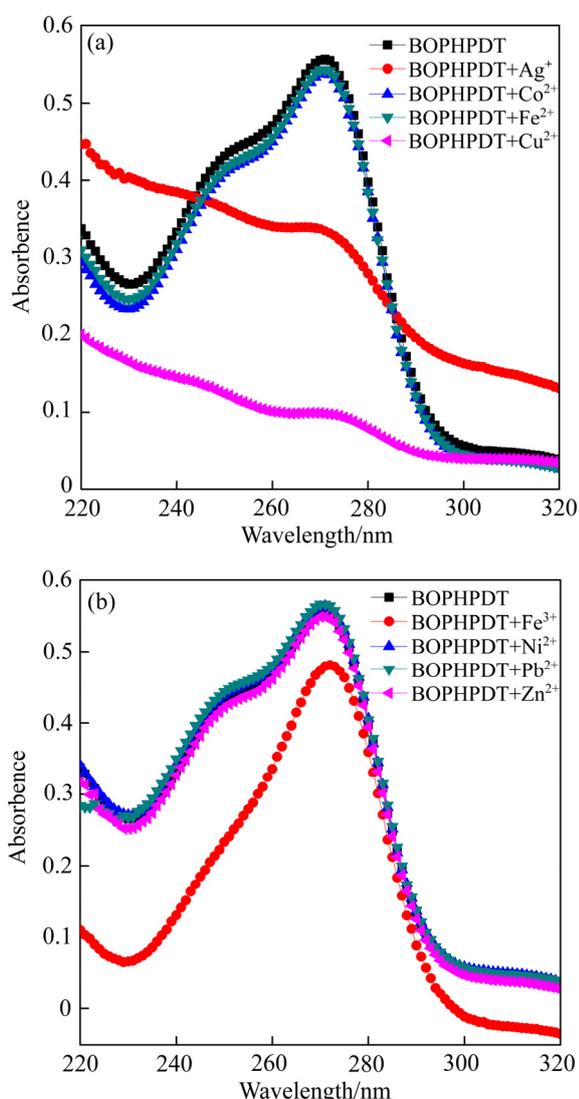


图 3 BOPHPDT 与金属离子作用前后紫外光谱
Fig. 3 UV spectra of BOPHPDT before and after reacted with metal ions: (a) Ag^+ , Co^{2+} , Fe^{2+} and Cu^{2+} ; (b) Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}

表 1 金属离子与 BOPHPDT 作用前后 pH 值

Table 1 pH values before and after BOPHPDT reacted with metal ions

Metal ion	pH value of solution	
	Before reaction	After reaction
Zn^{2+}	5.97	5.84
Co^{2+}	6.06	5.70
Pb^{2+}	5.41	5.29
Ni^{2+}	5.88	5.85
Fe^{2+}	5.81	5.58
Fe^{3+}	3.67	3.86
Cu^{2+}	5.63	4.11
Ag^+	5.93	4.55

化。以上变化表明, BOPHPDT 与 Ag^+ 、 Cu^{2+} 存在化学作用,并伴有 H^+ 产生; BOPHPDT 与 Fe^{3+} 可能也存在化学作用,但没有与 Ag^+ 、 Cu^{2+} 的明显;而 BOPHPDT 与其他金属离子可能不存在化学作用。

2.3 黄铜矿表面润湿性

黄铜矿与 BOPHPDT 作用前后的接触角见图 4。结果表明:吸附前,水滴与黄铜矿/空气界面的接触角为 70° ,气泡与黄铜矿/水溶液界面的接触角为 140° ;当经过 5×10^{-4} mol/L BOPHPDT 分别吸附 2 h 和 6 h 后,水滴与黄铜矿/空气界面的接触角分别为 85° 和 92° ,气泡与黄铜矿/水溶液界面的接触角分别为 123° 和 103° 。水滴与黄铜矿/空气界面接触角的增加和气泡与黄铜矿/水溶液界面接触角的减小,表明黄铜矿表面疏水性增加。

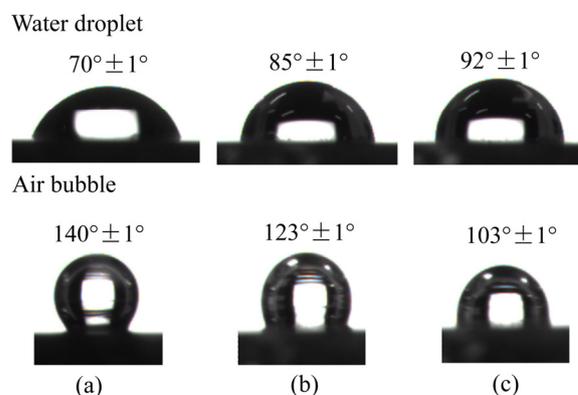


图 4 0.5 mmol/L BOPHPDT 处理前和处理 2 h 和 6 h 后黄铜矿表面的接触角

Fig. 4 Contact angles of chalcopyrite before (a) and after 0.5 mmol/L BOPHPDT treatment for 2 h (b) and 6 h (c)

2.4 黄铜矿表面电化学性质

为了考察 BOPHPDT 吸附前后黄铜矿表面电化学性质的改变,采用原位电化学扫描显微镜(SECM)研究了 5×10^{-4} mol/L BOPHPDT 处理前后黄铜矿表面的反馈电流变化,结果见图 5。

如图 5 所示,黄色部分代表高反馈电流对应黄铜矿表面,蓝色部分代表低反馈电流对应环氧树脂表面。图中结果表明,经过 BOPHPDT 吸附一段时间后,黄铜矿表面的反馈电流逐渐降低,而环氧树脂部分的反馈电流几乎没有发生变化。在 SECM 的反馈模式下,探针电流信号可能取决于探针-基底间距离,基底表面的形貌和反应活性^[21]。由于 SECM 的测量是在原位下进行,每次测量探针在 SECM 图像的相同位置且保持与基底间距离不变,因此,图 6 反映的电流响应变化可能是黄铜矿表面的组成发生变化。此外,经过 BOPHPDT 吸附后,黄铜矿表面依次采用蒸馏水、 1×10^{-4} mol/L FeMeOH 至少清洗 5 次,使得在 SECM 测试前,任何可能黏附在黄铜矿和电化学池上的 BOPHPDT 都已被清洗掉。因此,当经过 BOPHPDT 处理之后,可能有一些新的物质在黄铜矿表面生成,导致黄铜矿表面的氧化还原性变弱,推断出 BOPHPDT 可能化学吸附在黄铜矿表面。

2.5 XPS 分析

BOPHPDT 与黄铜矿作用前后及其与 Cu^{2+} 反应产物的 XPS 全谱见图 6, C 1s、N 1s、O 1s、S 2p 和 Cu 2p 元素的原子浓度(摩尔分数)见表 2。由图 6 和表 2 可知,经过 BOPHPDT 处理后,黄铜矿表面

的 C 和 N 元素的原子浓度明显增加,而 S、Fe 和 Cu 元素的原子浓度均减小,表明 BOPHPDT 吸附在了黄铜矿表面,导致黄铜矿表面自身元素原子浓度减少。

BOPHPDT- Cu^{2+} 沉淀以及 BOPHPDT 吸附前后黄铜矿表面元素 Cu、N、O、S 元素的 XPS 精细谱见图 7,元素 XPS 峰参数和化合价情况见表 3。当 BOPHPDT 与 Cu^{2+} 反应之后,BOPHPDT- Cu^{2+} 沉淀物中 Cu 2p_{3/2} XPS 谱出现在 932.27 eV 附近处,归属于 Cu(I),说明沉淀物是以 BOPHPDT-Cu(I)形式存在的^[22-24]。图 7(a)中谱线 1 和表 3 的结果表明,934.70 eV 处黄铜矿表面出现了一处较宽的峰,百分比为 6.35%,归属于 Cu(II),可能为表面 Cu 的氧化物和氢氧化物^[23,25];931.85 eV 和 933.15 eV 处出现了归属于 Cu(I)的两组峰,其百分比分别为 79.37%和 14.29%;说明黄铜矿表面主要是硫化态 Cu(I)形式,少部分被氧化为 Cu 的氧化物或氢氧化物。BOPHPDT 处理后,黄铜矿表面 Cu 2p_{3/2} XPS 在 934.70 eV 处的峰消失了,在 931.71 eV 和 932.24 eV 处出现了两组吸收峰,分别归属于黄铜矿中的 Cu(I)与 BOPHPDT- Cu^{2+} 沉淀物中的 Cu(I),说明 BOPHPDT 吸附在黄铜矿表面的过程中,将 Cu(II)还原成 Cu(I)^[22-23]。

图 7(b)和表 3 表明,BOPHPDT- Cu^{2+} 沉淀物中 N 1s XPS 精细谱被拟合分为两个组分,分别出现在 399.38 eV(百分比为 49.49%)和 400.53 eV(百分比为 51.51%)处,可能归属于 NH-C=S 官能团中去质子化的 N 与 Cu^{2+} 作用形成的 Cu-N 键^[26]和脲基 C=N-OH 官能团中的 N 与 Cu^{2+} 形成的 Cu-N_{oxime}

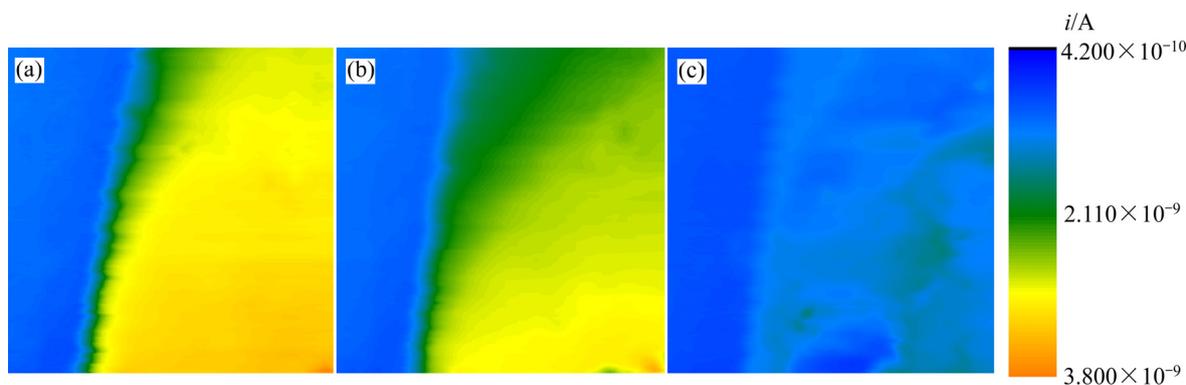


图 5 黄铜矿吸附前和 BOPHPDT 吸附 0.5 h 和 6 h 后 $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ 原位 SECM 像

Fig. 5 In situ SECM images of $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ area of chalcopyrite surface before treatment(a) and after BOPHPDT treatments of 0.5 h(b) and 6 h(c)

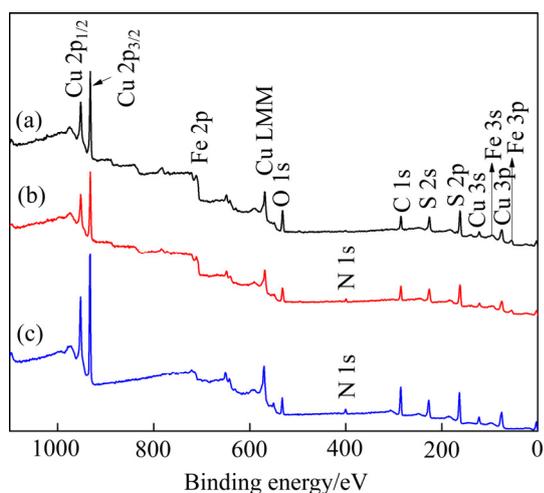


图6 BOPHPDT与黄铜矿作用前后及其与 Cu^{2+} 反应产物的XPS全谱

Fig. 6 Survey scan XPS spectra of chalcopyrite before(a) and after BOPHPDT treatment(b), and BOPHPDT- Cu^{2+} precipitate(c)

键^[27]。BOPHPDT吸附后,在399.30 eV和399.77 eV处出现了N 1s的XPS拟合峰,百分比分别为50.00%和50.00%,可能分别归属于Cu—N键^[26]和C=N—O—Cu键^[6]。

图7(c)和表3表明,BOPHPDT- Cu^{2+} 沉淀物中O 1s XPS谱主要由两个组分组成,分别为531.50 eV和532.41 eV处的两组峰,可能归属于脞基中的O与 Cu^{2+} 形成的Cu—O_{oxime}键^[6]和BOPHPDT分子中C—O—C键。经过BOPHPDT吸附过后,黄铜矿表面出现了类似于BOPHPDT- Cu^{2+} 沉淀物中归属于Cu—O_{oxime}和C—O—C键的XPS吸收峰。

图7(d)和表3表明,BOPHPDT- Cu^{2+} 沉淀物中S 2p_{3/2} XPS峰分别出现在162.06 eV和163.06 eV处,可能归属于C—S键中的硫和Cu—S键中的硫^[28]。BOPHPDT作用前,黄铜矿中S 2p_{3/2} XPS的拟合峰由三个部分组成。主要的对称峰出现在161.04 eV处,来源于黄铜矿晶格中的硫原子^[29-30]。另外两个较高结合能的部分出现在162.10 eV和163.65 eV处,分别归属于金属缺陷的二硫化物和多硫化聚合物^[30-32]。这三部分硫的组成分别为52.98%、34.74%和12.28%,说明黄铜矿表面部分硫化物被空气氧化。当BOPHPDT吸附后,黄铜矿表面的S 2p XPS峰仍然被拟合分为三个部分,160.83 eV处归属于黄铜矿晶格中的硫,161.87 eV和163.22 eV处出现了

与BOPHPDT- Cu^{2+} 沉淀中162.06 eV和163.06 eV处大致吻合的峰,可能分别归属于C—S键和Cu—S键中的硫。说明BOPHPDT吸附在黄铜矿表面形成了Cu—S键。

2.6 吸附机理

微浮选实验表明,与SIBX相比,在矿浆pH值为4~10范围内,BOPHPDT对黄铜矿存在优良的捕收性能。接触角和原位电化学扫描图像表明,经过BOPHPDT处理后,黄铜矿表面的疏水性明显增强,黄铜矿区域的探针反馈电流显著降低,可以推断出黄铜矿表面可能有新的物质生成。

XPS谱分析表明,BOPHPDT与 Cu^{2+} 反应过程中,其NH—C=S官能团可能重排成N=C—SH,接着与Cu原子生成Cu—S键,同时释放 H^+ 到溶液中,这与溶液pH值下降相一致。S原子将孤对电子贡献给Cu原子,Cu(II)被还原为Cu(I),而Cu(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S原子,S原子又通过N=C—S官能团将电子离域给N原子,此时,N原子带部分负电荷,其可将多余电子贡献给Cu原子形成Cu—N键。这与硫氨酯和硫脲分子中NH—C=S官能团与Cu(I)生成Cu—S和Cu—N键一致^[33, 34]。与此同时,C=N—OH官能团常与Cu原子生成O—Cu键^[4, 6, 35],同时释放出 H^+ 。C=N—OH官能团也能与Cu原子生成Cu—N(C)—O—Cu键^[7-8, 10],这与N 1s XPS精细谱分析相一致。因此,BOPHPDT与Cu(I)原子不仅通过其分子中NH—C=S官能团形成Cu—N和Cu—S键,而且还通过脞基C=N—OH官能团形成Cu—N和Cu—O键,使得N、S原子电子离域,键合能增高。

XPS谱分析表明,与 Cu^{2+} 反应类似,BOPHPDT与黄铜矿作用过程中,其NH—C=S官能团可能重排成N=C—SH,接着与Cu原子生成Cu—S键,S原子将孤对电子贡献给Cu原子,使黄铜矿表面少部分氧化的Cu(II)被还原为Cu(I)。此时,Cu(I)可反馈部分电子给S原子,S原子又通过N=C—S官能团将电子离域给N原子,此时,N原子带部分负电荷,其可将多余电子贡献给Cu原子形成Cu—N键。与 Cu^{2+} 反应不同的是,黄铜矿晶格中,Cu原子还同时与Fe原子和S原子配位成键,造成空

表 2 XPS 分析元素的原子浓度

Table 2 Atomic concentration of elements determined by XPS

Species	Mole fraction/%					
	C 1s	N 1s	O 1s	S 2p	Fe 2p	Cu 2p
Chalcopyrite	25.81	1.61	17.27	28.68	8.07	18.57
Chalcopyrite after BOPHPDT treatment	32.70	3.43	13.71	28.06	5.94	16.18
BOPHPDT-Cu ²⁺ precipitate	44.20	4.75	5.58	5.35	—	6.12

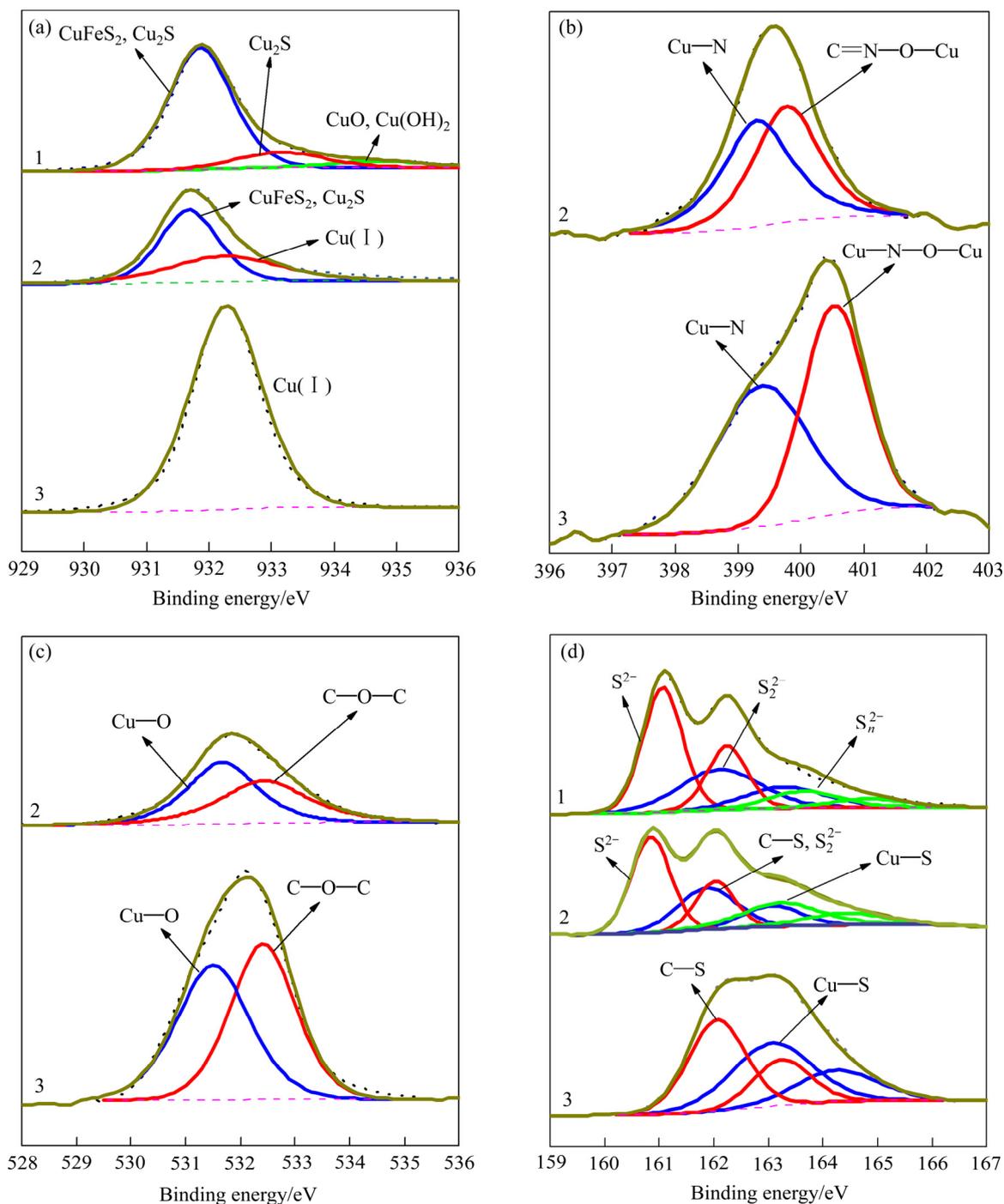
图 7 Cu 2p_{3/2}、N 1s、O 1s、S 2p XPS 精细谱

Fig. 7 High-resolution XPS of Cu 2p_{3/2}(a), N 1s(b), O 1s(c), S 2p(d) (chalcopyrite before(1) and after(2) BOPHPDT treatment, and BOPHPDT-Cu²⁺ precipitate(3))

表3 BOPHPDT-Cu²⁺沉淀及BOPHPDT作用前后黄铜矿中各元素的结合能(BE)、半峰宽(FWHM)及归属Table 3 XPS peak parameters and chemical states of elements for BOPHPDT-Cu²⁺ precipitate and chalcopyrite before and after BOPHPDT treatment

Species	Elemental	BE/eV	FWHM/eV	Percentage/%	Assignment
Chalcopyrite	Cu 2p	931.85	1.25	79.37	CuFeS ₂ , Cu ₂ S
		933.15	1.73	14.29	Cu ₂ S
		934.70	1.90	6.35	CuO, Cu(OH) ₂
	S 2p	161.06/162.24	0.89/0.89	35.09/17.89	S _{bulk}
		162.10/163.28	1.79/1.79	23.16/11.58	S _{disulfide}
		163.65/164.83	1.56/1.56	8.07/4.21	S _{polysulfide}
Chalcopyrite+BOPHPDT	Cu 2p	931.71	1.30	59.52	CuFeS ₂ , Cu ₂ S
		932.24	2.16	40.48	Cu(I)
	O 1s	531.66	1.49	52.83	Cu—O
		532.42	1.89	47.17	C—O—C
	N 1s	399.30	1.33	50.00	Cu—N
		399.77	1.28	50.00	C=N—OCu
	S 2p	160.84/162.02	0.88/0.88	30.86/15.43	S _{bulk}
		161.87/163.05	1.30/1.30	19.75/9.88	C—S, S _{disulfide}
		163.22/164.40	1.77/1.77	16.05/8.02	Cu—S
BOPHPDT-Cu ²⁺ precipitate	Cu 2p	932.27	1.41	100	BOPHPDT-Cu(I)
	O 1s	531.50	1.64	49.49	Cu—O
		532.41	1.47	50.51	C—O—C
	N 1s	399.38	1.78	49.49	Cu—N
		400.53	1.22	51.51	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	

间位阻,使得Cu原子只与C=N—OH官能团中的O原子形成Cu—O键。因此,BOPHPDT与黄铜矿通过其分子中NH—C=S官能团形成Cu—N和Cu—S键,与脲基C=N—OH官能团形成Cu—O键。

3 结论

1) 将一种同时含硫代羰基和脲基官能团的新型捕收剂,即N-丁氧基丙基-S-[2-(脲基)丙基]二硫代氨基甲酸酯(BOPHPDT),用作黄铜矿浮选回收。微浮选实验结果表明:BOPHPDT对黄铜矿的浮选明显优于SIBX。

2) BOPHPDT与金属离子作用的紫外光谱表明,BOPHPDT与Ag⁺、Cu²⁺存在化学作用,并伴有H⁺产生;BOPHPDT与Fe³⁺可能也存在化学作用,但没有与Ag⁺、Cu²⁺的明显;而BOPHPDT与其他金属离子可能不存在化学作用。接触角和SECM实验结果表明,BOPHPDT能吸附在黄铜矿表面,增大表面接触角,增加表面疏水性,导致表面电化学活性发生改变。

3) XPS分析进一步揭示,BOPHPDT与Cu²⁺不仅通过其分子中NH—C=S官能团形成Cu—N和Cu—S键,而且还通过C=N—OH官能团形成Cu—N和Cu—O键,使得N、S原子电子离域,键合能增高。而在黄铜矿表面,BOPHPDT通过其分

子中 NH—C=S 官能团与黄铜矿表面的 Cu 原子形成 Cu—N 和 Cu—S 键, C=N—OH 官能团仅与黄铜矿表面的 Cu 原子形成 Cu—O 键。

REFERENCES

- [1] FALVEY J J, HEIGHTS N. Dialkyl dithiocarbamates as collectors in froth flotation. United States: US19673464551[P]. 1967-11-01.
- [2] COETZER G, DAVIDTZ J C. Sulphydryl collectors in bulk and selective flotation. Part 2. Covalent dithiocarbamate derivatives[J]. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 1989, 89: 341-345.
- [3] HUANG X, HUANG K, WANG S, et al. Synthesis of 2-hydroxyethyl dibutylidithiocarbamate and its adsorption mechanism on chalcopyrite[J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 460-467.
- [4] NIKOLAOS C A, ZOI G L, CHRISTINA D P, et al. Synthetic strategies to $\{Co_2^{III}Ln^{III}\}$ complexes based on 2-pyridyl oximes (Ln=lanthanide)[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2019, 108: 107478.
- [5] ELENI C M, AMAIA S B, VARVARA A, et al. Modeling the solvent extraction of cadmium(II) from aqueous chloride solutions by 2-pyridyl ketoximes: A coordination chemistry approach[J]. Molecules, 2019, 24: 2219.
- [6] 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.
- [7] HOLYŃSKA M. Structural variety and magnetic properties of oxime-bridged copper(II) complexes[J]. Journal of Molecular Structure, 2015, 1098: 175-180.
- [8] 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.
- [9] 孙青, 王帅, 钟宏. 脞类选冶药剂的合成与应用[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 10-16.
- SUN Qing, WANG Shuai, ZHONG Hong. Synthesis and application of oximes for mineral processing and metallurgy[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 10-16.
- [10] SALEM N M H, SAYED L E, HAASE W, et al. 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.
- [11] LI F, ZHOU X, LIN R. Flotation performance and adsorption mechanism of novel 1-(2-hydroxyphenyl)hex-2-en-1-one oxime flotation collector to malachite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30: 2792-2801.
- [12] IOANNIS M M, AUBAN G, KATERINA S, et al. From 1D coordination polymers to metal organic frameworks by the use of 2-pyridyl oximes[J]. Materials, 2020, 13: 4084.
- [13] ZHONG H, LIU G, WANG S. Diisothiocyanate diester derivative used as collector in sulfide ore flotation and its preparation method. China: CN 101337205 A[P]. 2009-01-07.
- [14] 贾云, 钟宏, 王帅, 等. 捕收剂的分子设计与绿色合成[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(2): 456-466.
- JIA Yun, ZHONG Hong, WANG Shuai, et al. Molecular design and green synthesis of collectors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(2): 456-466.
- [15] ZHONG H, LIU G, YUAN L, et al. Flotation collector and its preparation by using alkyloxycarbonyl isothiocyanate and diamine as starting materials. China: CN 101698161 A[P]. 2010-04-28.
- [16] LIU G, REN H, XIAO J, et al. Low-melting-point bis(thiourea) as flotation collector for non-ferrous metal ore and noble metal ore and high-yield production method. China: CN 103071599 A[P]. 2013-03-01.
- [17] LIU G, YANG X, ZHONG H. Molecular design of flotation collectors: A recent progress[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 246: 181-195.
- [18] LIU G, XIAO J, WANG Y, et al. Bidentate ligand collectors and the preparation methods therefor and applications. China: CN 103041929 A[P]. 2013-04-17.
- [19] XIAO J, LIU G, ZHONG H. The adsorption mechanism of N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbamate ester to copper minerals flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 166: 53-61.
- [20] BARD A J, FAN F R F, PIERCE D T, et al. Chemical imaging of surfaces with the scanning electrochemical microscope[J]. Science, 1991, 254: 68-74.
- [21] WANG J, XIE L, LU Q, et al. Electrochemical investigation of the interactions of organic and inorganic depressants on

- basal and edge planes of molybdenite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 570: 350–361.
- [22] HE Z, LIU G, YANG X, et al. A novel surfactant, N, N-diethyl-N'-cyclohexylthiourea: Synthesis, flotation and adsorption on chalcopyrite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 37: 107–114.
- [23] FAIRTHORNE G, BRINEN J S, FORNASIERO D, et al. Spectroscopic and electrokinetic study of the adsorption of butyl ethoxycarbonylthiourea on chalcopyrite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1998, 54: 147–163.
- [24] FAIRTHORNE G, FORNASIERO D, RALSTON J. Formation of a copper-butyl ethoxycarbonyl thiourea complex[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 346: 237–248.
- [25] LIU G, QIU Z, WANG J, et al. Study of N-isopropoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea adsorption on chalcopyrite using in situ SECM, ToF-SIMS and XPS[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 437: 42–49.
- [26] BUCKLEY A N, HOPE G A, LEE K C, et al. Adsorption of O-isopropyl-N-ethyl thionocarbamate on Cu sulfide ore minerals[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 69: 120–132.
- [27] CICILEO G P, ROSALES B M, VARELA F E, et al. Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41: 1359–1375.
- [28] MIKHLIN Y, KARACHAROV A, TOMASHEVICH Y, et al. 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.
- [29] 牛晓雪, 刘广义, 胡哲, 等. 黄铜矿吸附 5-戊基-1, 2, 4-三唑-3-硫酮的热力学及机理[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(6): 1315–1324.
- NIU Xiao-xue, LIU Guang-yi, HU Zhe, et al. Thermodynamics and mechanism of 5-pentyl-1, 2, 4-triazole-3-thione adsorption on chalcopyrite surface[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2018, 49(6): 1315–1324.
- [30] ACRES R G, HARMER S L, BEATTIE D A. Synchrotron XPS, NEXAFS, and ToF-SIMS studies of solution exposed chalcopyrite and heterogeneous chalcopyrite with pyrite[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23: 928–936.
- [31] SMART R S C. Surface layers in base metal sulphide flotation[J]. *Minerals Engineering*, 1991, 4(7/11): 891–909.
- [32] HARMER S L, THOMAS J E, FORNASIERO D, et al. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 4392–4402.
- [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] 刘微, 刘广义, 肖静晶, 等. N-异丁氧羰基硫脲浮选黄铜矿的机理[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(1): 128–137.
- LIU Wei, LIU Guangyi, XIAO Jing-jing, et al. Mechanism of N-isobutoxycarbonyl thiourea (iBCTU) for chalcopyrite flotation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(1): 128–137.
- [35] 许海峰, 陈雯, 钟宏, 等. C8 碳链烷基羟肟酸对孔雀石的浮选性能及吸附机理[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(1): 189–198.
- XU Hai-feng, CHEN Wen, ZHONG Hong, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of C8-chain alkyl hydroxamic acid to malachite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(1): 189–198.

Flotation behavior and adsorption mechanism of BOPHPDT to chalcopyrite

XIAO Jing-jing^{1,2,3}

- (1. Hunan Key Laboratory for the Design and Application of Actinide Complexes, School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Hunan Academy of Forestry, Changsha 410004, China)

Abstract: The flotation behavior of N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbamate ester (BOPHPDT) to chalcopyrite was investigated, the interactions between BOPHPDT and eight metal ions were researched, and the adsorption mechanism of BOPHPDT to chalcopyrite was studied by employing micro-flotation, contact angle, in-situ SECM, XPS. The results demonstrate that BOPHPDT exhibits superior flotation performance for chalcopyrite in comparison with xanthate and the preferable pH values for its attachment to chalcopyrite surfaces are from 4 to 10, and it adsorbs on chalcopyrite surface to increase its contact angle and enhance its surface hydrophobicity. XPS further elucidates that BOPHPDT might be chemisorption to chalcopyrite surface through its NH—C=S and C=N—OH groups to form Cu—N, Cu—S and Cu—O bonds, respectively.

Key words: BOPHPDT; chalcopyrite; flotation; adsorption mechanism

Foundation item: Project(2017XQD16) supported by the Scientific Research Foundation of South China University, China

Received date: 2020-08-27; **Accepted date:** 2020-11-24

Corresponding author: XIAO Jing-jing; Tel: +86-15211016048; E-mail: xjj0806@126.com

(编辑 何学锋)