

中碱度条件下乙氧羰基硫脲浮选分离铜硫

刘广义¹, 钟宏¹, 戴塔根², 夏柳荫¹

- (1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 地学与环境工程学院, 长沙 410083)

摘要: 对乙氧羰基硫脲和丁黄药组合捕收剂方案浮选德兴铜矿进行了小型和工业试验研究。结果表明, 与丁黄药单一捕收剂方案相比, 组合捕收剂方案可使石灰用量降低 2/3, 实现铜铁混合精矿在 pH 值为 10.5 左右的高效浮选分离, 显著提高矿山铜、金和钼的回收率。采用普遍化微扰理论和密度泛函 B3PW91/6-31G(D)计算对上述实验结果进行了理论分析。ECTU 的反应中心为硫代羰基中的硫原子, ECTU 的最高占据分子轨道与次最高占据分子轨道的能量接近, 主要由硫代羰基中的硫原子组成。ECTU 的最低未占据分子轨道由官能团—O—C(=O)—N—C(=S)—N—中各原子的 p_z 轨道组成, 为一大 π 键, 具有强烈接受和分散电子对的能力。ECTU 易与表面电子组态为(t_{2g})⁶(e_g)³Cu(II)或 t⁶e⁴ Cu(I)的硫化铜矿物形成正配键和反馈键, 而难与表面电子组态为(t_{2g})³(e_g)² Fe(III)或(t_{2g})⁶Fe(II)的硫化铁矿物作用。UV 和 FTIR 光谱结果进一步证实了 ECTU 对铜矿物具有优异的捕收能力, 对硫矿物具有较好的选择性。

关键词: 乙氧羰基硫脲; 铜硫; 捕收剂; 回收率; 浮选; 分离

中图分类号: TQ 311; O63 **文献标识码:** A

Flotation separation of Cu/Fe sulfide minerals by ethoxycarbonyl thiourea under middle alkaline conditions

LIU Guang-yi¹, ZHONG Hong¹, DAI Ta-gen², XIA Liu-yin¹

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Geoscience and Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The bench-scale and industrial flotation test results of Jiangxi Copper Corporation's Dexing Copper Mine show that the flotation separation of Cu/Fe sulfide minerals is achieved at pH value about 13 for sodium butyl xanthate (SBX) and pH value around 10.5 for combined collectors ethoxycarbonyl thiourea (ECTU) and SBX. Compared with the SBX system, the consumption amount of lime decreases 2/3 and the recoveries rates of Cu, Au and Mo in the copper concentrates increase by the combined collectors system. The flotation results were analyzed from the structure-activity of collectors by generalized perturbation theory and density functional calculation at B3PW91/6-31G(D) level. The S atom of C=S group in ECTU molecule is at the reactive centre of ECTU. The highest occupied molecular orbit (HOMO) of ECTU and next higher occupied molecular orbit (NHOMO) are mainly constituted by p-orbit of thiocarbonyl sulfur atom and their orbital eigenvalues have similar values. The lowest unoccupied molecular orbit (LUMO) of ECTU, which is constituted by p_z-orbit of every atoms in the conjugate —O—C(=O)—N—C(=S)—N— group and pleased with accepting richly d-orbital electrons (feedback electrons) from the (t_{2g})⁶(e_g)³Cu(II) or t⁶e⁴ Cu(I) configuration of copper

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50604016); 全国优秀博士学位论文作者专项基金资助项目(2007B52); 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA06Z122); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613602); 国家“十一五”支撑计划资助项目(2007BAB22B01); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”资助项目

收稿日期: 2008-06-17; **修订日期:** 2008-10-17

通讯作者: 刘广义, 副教授, 博士; 电话: 0731-8830603; E-mail: guangyi.liu@163.com

cation on the surfaces of copper sulfide minerals, results in the formation of dative π -bond. The iron atom, which has a $(t_{2g})^6(e_g)^0\text{Fe(II)}$ or $(t_{2g})^3(e_g)^2\text{Fe(III)}$ configuration on the surfaces of iron sulfide minerals, has difficulty in offering its d-orbital electrons (feedback electrons) to LUMO of ECTU. ECTU collectors are powerful for copper sulfide minerals and very selective against iron sulfides, which is further confirmed by UV and FTIR spectra.

Key words: ethoxycarbonyl thiourea; Cu/Fe sulfide minerals; collector; recovery rate; flotation; separation

黄药是硫化矿浮选通用捕收剂,其捕收能力强,选择性差,铜硫分离需高碱性,且在抑制硫铁矿物的同时,也抑制部分铜矿物的上浮^[1-2]。德兴铜矿传统的丁黄药铜硫混浮再磨再选工艺生产实践表明,铜硫分选需要较高的碱性介质(现场矿浆 pH>13),不利于硫化铜矿石中部分次生硫化铜矿物、氧化铜矿物、金矿物以及辉钼矿的浮选回收^[3]。与黄药相比,硫脲捕收剂的选择性更好,其实现铜硫分离所需矿浆的 pH 值更低,可望提高铜硫分离时有益元素的综合回收率。最近,一类新型的铜矿物高性能浮选捕收剂烷氧羰基硫脲被 Cytec 公司所开发,其中性或弱碱性条件下对黄铜矿等铜矿物具有较强捕收能力,而对硫铁矿具有较好的选择性^[2-9]。但人们对烷氧羰基硫脲捕收剂的结构与性能关系的理论研究很少,也未见烷氧羰基硫脲工业用作选铜捕收剂的报道。

本文作者比较了单一丁黄药(SBX)和乙氧羰基硫脲(ECTU)和丁黄药组合药剂对德兴铜矿石铜硫浮选分离的影响,采用普遍化微扰理论和密度泛函 B3PW91/6-31G(D)计算对这 2 种捕收剂结构与性能关系进行研究,并采用 FTIR 光谱和 UV 光谱研究乙氧羰基硫脲与 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 等离子间的相互作用。

1 实验

1.1 矿石性质

德兴铜矿属特大型斑岩铜矿^[10],矿石类型以细脉浸染型硫化矿为主。矿石中铜矿物主要为黄铜矿,其次为辉铜矿-蓝辉铜矿、铜蓝、黝铜矿-砷黝铜矿以及少量孔雀石和斑铜矿等。主要金属硫化物为黄铁矿,其次为极少量的磁黄铁矿。钼的独立矿物为辉钼矿,金主要以自然金存在,其次为银金矿。脉石矿物主要有石英、娟云母、绿泥石、水白云母、依利石和黑云母等。

小型和工业试验矿样均来自德兴铜矿铜厂矿体西源岭矿区,其中黄铜矿含 Cu 34.74%, Fe 29.71%, S 35.11%,其成分的平均含量与理论值相比富 Cu、S,

贫 Fe,黄铜矿与金呈正相关性。部分黄铜矿在表生期被交代形成辉铜矿、铜蓝、孔雀石、蓝铜矿等铜的次生矿物,或在黄铜矿边缘氧化,使得其被膜状次生铜矿物包裹。黄铁矿含 Fe 45.02%, S 50.97%,其平均值与理论值比较均偏低,Cu、Zn 和 As 等杂质元素含量较高,Au 和 Ag 等元素含量较低。在表生期部分黄铁矿为褐铁矿交代,或表面为褐铁矿薄膜包裹中间仍残留有黄铁矿。矿石中的金矿物主要是自然金,其主要共生矿物为黄铜矿,其次是黝铜矿-砷黝铜矿和黄铁矿,金的嵌布粒度细微,绝大部分小于 20 μm 。当磨矿粒度为 74 μm 的含量为 65%时,硫化铜矿物的单体解离度为 75%左右。总之,西源岭矿石具有原矿品位铜高硫低,硫铜比小,含泥量大,矿石泥包现象严重,氧化率和次生率均较高的特点。

1.2 浮选试验

小型试验矿样为西源岭采场不同矿点的混合样,矿样含硫 0.624%,含铜 0.477%,其中原生硫化铜 0.389%、次生硫化铜 0.038%、氧化铜 0.050%,氧化率为 10.48%,次生率为 7.97%。小型浮选试验的矿样破碎至粒度小于 2 mm,混匀后备用。所用球磨机为 XMB $d200\text{ mm}\times 400\text{ mm}$ 型。每次磨 1 kg 矿样,磨矿浓度为 62.50%,磨矿至粒度小于 74 μm 的含量占 65%。粗选采用 3IXFD-63 型单槽浮选机,每次浮选矿样 1 kg。分选用 1IXFD-63 型单槽浮选机,精选采用 0.5IXFD-63 型单槽浮选机。闭路流程试验 2 次粗选浮选泡沫合并精选,以保证精选的浓度。丁黄药(SBX)、乙氧羰基硫脲(ECTU)和丁铵黑药(ABDTP)等捕收剂均为工业品。

工业试验矿石主要来自铜厂北山西源岭矿区,在泗洲选矿厂一期进行,以日处理量 8 kt 的磨一工段为试验系统,日处理量 10 kt 的磨二工段为对比系统。小型闭路试验和工业试验浮选流程为泗洲选矿厂生产工艺流程,如图 1 所示。

1.3 紫外-可见光谱分析

向 0.1 mmol/L 的 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等溶液中

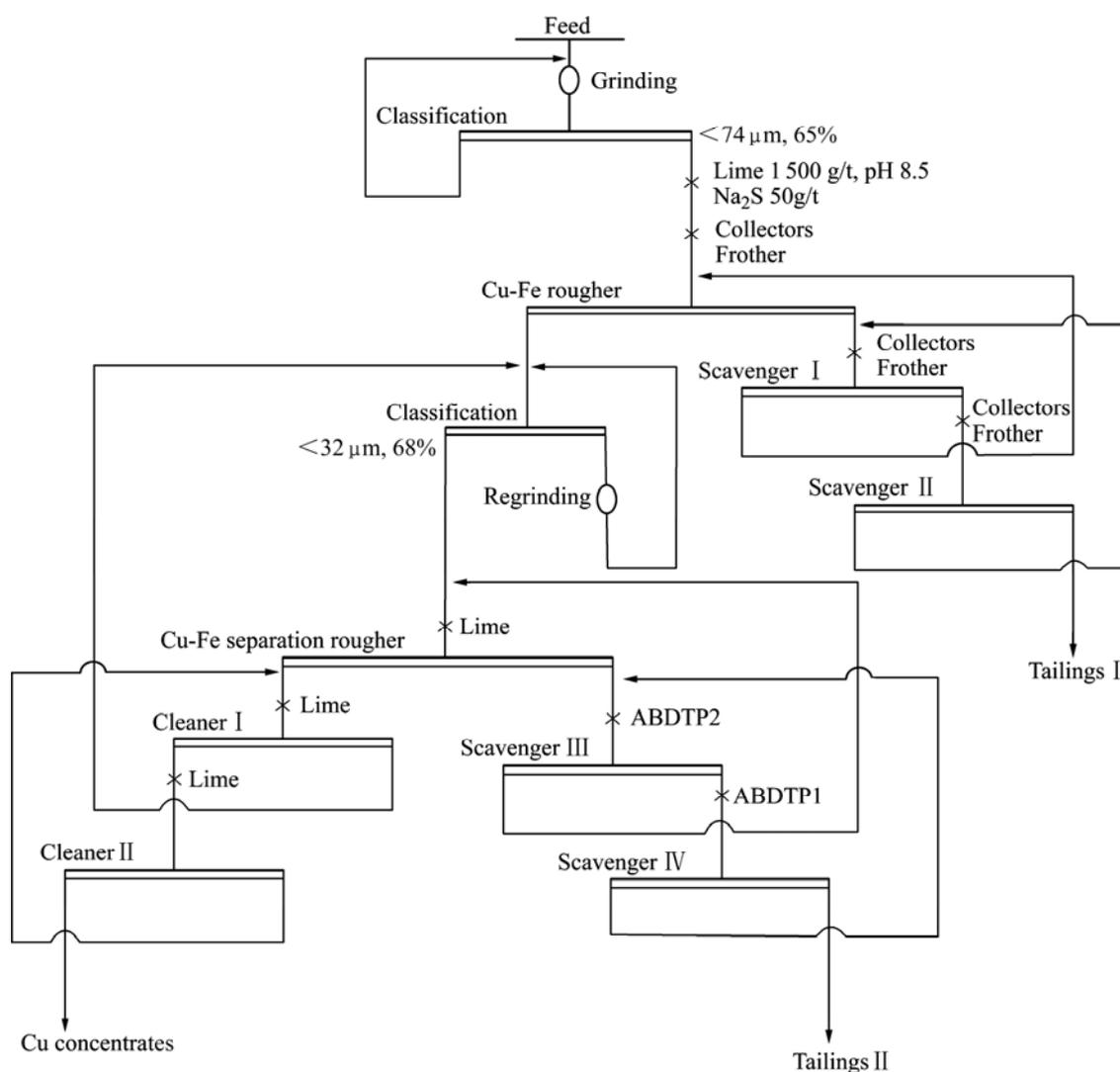


图 1 德兴铜矿泗洲选矿厂混合浮选工艺流程

Fig.1 Flowsheet of bulk flotation followed by separation in Sizhou Mineral Processing Plant of Dexing Copper Mine

分别加入等浓度等体积的乙氧羰基硫脲(ECTU, 纯度大于 95%)溶液, 采用上海精密仪器有限公司制造的 756MC 型紫外-可见分光光度计检测每次溶液的吸光度。

1.4 FTIR 光谱分析

向 0.1 mmol/L 的 Cu^{2+} 溶液中加入等浓度等体积的 ECTU 溶液, 有黄色沉淀生成, 在相同条件下, Cu^{+} 溶液与 PECTU 溶液混合时, 则有黄绿色沉淀生成。分别过滤上述 2 种沉淀, 并用水多次洗涤, 自然凉干, KBr 压片, 在美国 Nicolet 公司的 G510P 型 FTIR 红外光谱仪上记录它们的红外光谱。

1.5 计算方法

采用 Cambridge Soft 公司的 Chemoffice6.0 建立丁

基黄药和乙氧羰基硫脲的分子模型, 采用其中的分子力学 MM2 和 MOPAC 中的 MP3 进行构型(几何)优化。接着采用 Gaussian 公司编制的 Gaussian98 程序中的 HF/3-21G(D) 进行最后的构型优化, 并用密度泛函 B3PW91/6-31G(D) 对优化构型进行计算。

2 结果及分析

2.1 小型闭路试验

优化后的试验条件如表 1 所列, 试验结果如表 2 所列。表 1 和 2 所示的试验结果表明, 采用 ECTU 和少量丁黄药的混浮再磨再选工艺比单一丁黄药混浮工艺相比, 铜铁分离石灰用量降低近 2/3, 矿浆 pH 值也由 13 以下降为 10.5 左右。且在矿浆 pH 值为 10.5 左右实现铜铁高效浮选分离, 铜精矿中铜回收率提高了

表1 闭路试验药剂条件

Table 1 Optimized conditions of closed circuit flotation experiments

Flotation process	Flotation combination/(g·t ⁻¹)	
	SBX	ECTU + SBX
Cu-Fe rougher	SBX 50, 111 ¹⁾ 20	ECTU 20, BX 10, 111 5
Scavenger I	SBX 10, 111 5	SBX 10, 111 5
Scavenger II	SBX 10, 111 5	SBX 5, 111 5
Cu-Fe separation rougher	Lime 900, pH 13	Lime 350, pH 10.5
Cleaner I	Lime 400, pH 13	Lime 150, pH 10.5
Cleaner II	Lime 200, pH 13	Lime 100, pH 10.5

1) Frother (mixture of alcohols)

表2 闭路试验结果

Table 2 Results of closed circuit flotation experiments

Reagent combination	Product	w/%	Grade/%					Recovery rate/%					
			Cu	S	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	Mo	Cu	S	Au	Ag	Mo	
SBX	Cu concentrate	1.69	22.870	27.540	8.010	38.700	0.793	0	81.01	76.55	63.36	74.60	78.28
	Tailings II	3.18	0.397	1.940	0.248	1.020	0.009	2	2.65	10.15	3.69	3.70	1.71
	Tailings I	95.13	0.082	0.085	0.074	0.200	0.003	6	16.34	13.30	32.95	21.70	20.01
	Feed	100.00	0.477	0.608	0.214	0.877	0.017	1	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
ECTU + SBX	Cu concentrate	1.80	22.040	25.860	7.620	36.100	0.747	0	83.45	76.11	69.79	70.07	85.64
	Tailings II	7.46	0.203	1.180	0.139	0.680	0.003	5	3.19	14.39	5.28	5.47	1.66
	Tailings I	90.74	0.070	0.064	0.054	0.250	0.002	2	13.36	9.50	24.93	24.46	12.70
	Feed	100.00	0.475	0.612	0.197	0.927	0.015	7	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

1) g/t

2.34%，金和钼的回收率分别提高了 6.43%和 8.36%。

2.2 工业试验

试验条件如表 3 所列，试验结果如表 4 所列。表 3 和 4 所示的结果表明，ECTU 和少量丁黄药混浮再磨再选工艺实现了铜铁硫化矿物中碱度条件下的高效浮选分离，铜铁硫化矿物分离所需石灰用量降低近 2/3。与丁黄药混浮工艺相比，ECTU 和少量丁黄药工艺还显著提高铜精矿的各种选矿指标，其中铜品位提高 0.93%，铜回收率提高 1.03%；金品位提高 1.29 g/t，金回收率提高 7.16%；钼品位提高 0.029 3%，钼回收率提高 3.90%；银品位提高 3.37 g/t，但银回收率降低 1.17%。这表明捕收剂 ECTU 是硫化铜矿和部分氧化的硫化铜矿的优良捕收剂，其对伴生金具有强力捕收作用，金回收率显著提高。同时，当德兴铜矿石在磨矿细度为粒度小于 74 μm 的含量占 65%时，硫化铜矿物的单体解离度仅为 75%左右，这表明部分硫化铜矿物没有与硫化铁矿物解离，因此，试验中少量丁黄药

表3 工业试验药剂条件

Table 3 Optimized conditions of industrial tests

Flotation process	Reagent combination/(g·t ⁻¹)	
	SBX	ECTU + SBX
Cu-Fe rougher	SBX 50, 111 ¹⁾ 20	ECTU 20, SBX 10, 111 5
Scavenger I	SBX 10, 111 5	SBX 10, 111 5
Scavenger II	SBX 10, 111 5	SBX 5, 111 5
Cu-Fe separation	Lime 1300, pH 13	Lime 500, pH 10.5
Cleaner I	Lime 600, pH 13	Lime 150, pH 10.5
Cleaner II	Lime 200, pH 13	Lime 50, pH 10.5

1) Frother (mixture of alcohols)

的添加是必须的。且 ECTU 和少量丁黄药改变了铜铁混浮的泡沫结构，提高了铜铁混浮时铜、铁、金、钼等有益元素的回收率。ECTU 和少量丁黄药混浮再磨再选工艺在泗洲选矿厂磨 1 系统(M1)的工业试验取得成功，目前该工艺已在泗洲选矿厂全面得到工业应用。

表 4 工业试验结果

Table 4 Results of industrial tests

System ¹⁾	Product	Mass/t	Grade/%				Recovery rate/%			
			Cu	Au ²⁾	Ag ²⁾	Mo	Cu	Au	Ag	Mo
SBX (M2)	Cu concentrate	4 369.6	22.230	10.810	49.11	0.127 50	74.59	58.02	63.33	33.15
	Feed	294 081.0	0.443	0.277	1.15	0.005 72	100.00	100.00	100.00	100.00
ECTU+SBX (M1)	Cu concentrate	3 372.3	23.160	12.100	52.48	0.156 80	75.64	65.18	62.16	37.05
	Feed	233 272.0	0.443	0.268	1.22	0.006 12	100.00	100.00	100.00	100.00

1) Head assay of CuO is 12.32% for M1 and 11.94% for M2; 2) g/t

高碱铜铁硫化矿物浮选分离流程, 其实质是利用高碱介质石灰对黄铁矿的抑制作用, 即石灰以氢氧化钙、硫酸钙或氧化钙等形态吸附在黄铁矿表面以及高 pH 值加快黄铁矿表面的氧化速度^[11-12]。铜铁混浮丁黄药用量越多, 进入铜铁分离的丁黄药量也越大, 需要提高矿浆中 OH⁻ 的浓度才能使丁黄药从黄铁矿表面有效解离, 从而使铜硫分离消耗的石灰量增大。而石灰用量增大, 使得矿浆 OH⁻ (pH>12)、Ca²⁺、CaCO₃ 等含量增大, 在抑制剂硫化铁矿物的同时, 也抑制了部分氧化铜矿物、次生硫化铜矿物以及金的浮选^[2-4, 12-13]。当采用新的 ECTU 和少量丁黄药工艺时, 现场铜硫分离石灰用量降低了近 2/3, 新工艺铜精矿中 Cu、Au 和 Mo 等元素的品位与回收率却比独用丁黄药工艺时的高, 这充分说明 ECTU 对黄铁矿等硫铁矿物具有优良的选择性, 而对黄铜矿等硫化铜矿物具有较强捕收能力。

2.3 量子化学计算

根据普遍化微扰理论 (Generalized perturbation theory)^[14-16], 浮选剂与矿物作用的总能量变化 ΔE_t 主要由静电作用 ΔE_1 、正配键共价作用 ΔE_2 、反馈键共价作用 ΔE_3 组成, ΔE_t 越负, 表示药剂与矿物的作用越强。其中静电作用 ΔE_1 由药剂与矿物的净电荷决定, 正配键共价作用 ΔE_2 与矿物接受电子能力和药剂给出电子能力有关, 反馈键共价作用 ΔE_3 与矿物反馈电子能力和药剂接受电子能力有关。

黄铜矿等硫化铜矿物表面铜的电子组态为 $(t_{2g})^6(e_g)^3\text{Cu}(\text{II})$ 或 $t^6e^4\text{Cu}(\text{I})$, 接受电子的能力强, 反馈铜 d 轨道电子对的能力也强。黄铁矿等硫化铁矿物表面的铁其电子组态为 $(t_{2g})^3(e_g)^2\text{Fe}(\text{III})$ 或 $(t_{2g})^6\text{Fe}(\text{II})$ (碱性条件或弱碱性条件下以 Fe(III) 为主要成分), 接受电子的能力强, 但反馈铁 d 轨道电子对的能力弱。且黄铜矿的能隙为 0.6 eV^[17] 比黄铁矿的能隙 0.9 eV^[18] 小, 因此, 黄铜矿反馈 d 轨道电子对给捕收剂所要克

服的能垒比黄铁矿的要小, 黄铜矿表面的 d 轨道电子对更容易反馈。

在 B3PW91/6-31G(D) 水平计算所得的捕收剂丁黄药离子 (2 个硫原子都参加反应) 和 ECTU 中硫原子的净电荷以及捕收剂前线轨道能量与组成如表 5 所列。其结果表明, 丁黄药离子中硫原子的净负电荷比 ECTU 的大。分析静电作用 ΔE_1 和正配键共价作用 ΔE_2 可知, 丁黄药离子给电子的能力强于 ECTU, 丁黄药为硫化铁矿物和硫化铜矿物的强捕收剂, 而 ECTU 对硫化铁矿物和硫化铜矿物的捕收能力比丁黄药的弱。

密度泛函计算结果还表明, 丁黄药离子中轨道能量为 0.042 04(a.u.) 的分子轨道为单占轨道 (轨道上只有 1 个 α 电子, 既可作最高占据轨道 HOMO 考虑, 亦可作最低未占轨道 LUMO 考虑), 与能量为 -0.046 20 (a.u.) 的 α 次级最高占据轨道 (Next highest occupied MO)、能量为 -0.031 29(a.u.) 的 β 最高占据轨道以及能量为 0.046 32(a.u.) 的 β 最低空轨道的能量比较接近, 它们共同组成丁黄药离子的前线轨道。分析前线轨道的轨道系数可知, 丁黄药离子反应中心为 2 个硫原子 (离子), 它们主要通过向矿物表面金属离子提供电子而发生化学作用, 并也有接受矿物表面金属离子反馈电子的能力。由于丁黄药离子性明显 (静电作用), HOMO 能量较高, 给电子的能力较强 (正配键共价作用), 且 LUMO 具有一定接受反馈电子的能力 (反馈键共价作用), 丁黄药是硫化矿物的通用强捕收剂。但由于黄药对黄铁矿的捕收能力强, 使得铜、铁硫化矿物浮选分离困难, 黄药类捕收剂要求矿浆 pH 值大于 12 ($c(\text{OH}^-) > 10 \text{ mmol/L}$) 才能有效抑制硫化铁矿物的上浮。

ECTU 的 HOMO 能量为 -0.211 93(a.u.), LUMO 的能量为 -0.024 05(a.u.), 两者相差 0.187 88(a.u.)。HOMO 主要由硫代羰基中的硫原子组成, 其中贡献最大的为硫原子的 p_x 轨道, 其次为 p_y 轨道。ECTU 的次级最高被占轨道 (NHOMO) 的能量为 -0.220 10(a.u.),

表5 捕收剂中硫原子的净电荷和捕收剂前线轨道能量与组成

Table 5 Net charge of sulfur and frontier orbital eigenvalues and compositions of collectors at B3PW91/6-31G(D) level

Collector	Net charge of sulfur	HOMO		LUMO	
		Eigenvalues/a.u.	Molecular orbital compositions	Eigenvalues/a.u.	Molecular orbital composition
Butyl xanthate ion	-0.346 6, -0.295 2	-0.031 29	p_z -orbit of S atoms in C(=S) S^- group	0.042 04	p_x - and p_z -orbits of every atom in —O—C(=S) S^- group
ECTU	-0.292 4	-0.211 93	p_x - and p_y -orbits of S atom in C=S group	-0.024 05	p_z -orbits of every atom in —N—C(=O)—N—C(=S)—N— group

与 HOMO 的能量接近, 其也主要由硫代羰基中的硫原子组成。ECTU 的 LUMO 和次级最低未占轨道 (NLUMO) 能量比较接近, 都由官能团 —O—C(=O)—N—C(=S)—N— 中各原子的 p_z 轨道组成。从官能团的结构、LUMO 和 NLUMO 的能量及轨道系数分析, LUMO 或 NLUMO 为一大 π 键, 具有强烈地接受和分散电子对的能力。ECTU 与矿物表面 (或溶液中) 的铜离子作用既可形成正配键 (正配键共价作用), 也可形成反馈键 (反馈键共价作用), 由于硫化铜矿物反馈电子的能力远远强于硫化铁矿物, 因此, ECTU 更容易与硫化铜矿物形成强反馈键, 这增大了硫化铜矿物与硫化铁矿物的可浮性差异, 其结果与乙氧羰基硫氨酯 (ECTC) 和硫化铜矿物之间作用以及与硫化铁矿物之间作用相似^[3, 19-21]。但 ECTU 分子中反应中心硫原子的电荷以及其 HOMO 能量均比 ECTC 的稍高, ECTU 提供电子的能力稍强于 ECTC, ECTU 的捕收能力也稍微强于 ECTC^[3, 19-21]。与 ECTC 相似, ECTU 对硫化铁矿物的选择性比 Z-200 的更好, 而对硫化铜矿物的捕收能力则比 Z-200 的更强, 其实现铜硫选择性分离的 pH 值应该比 Z-200 的更低^[3, 19-20]。

2.4 紫外光谱

当 0.2 mmol/L 硫酸铜溶液与等浓度的纯 ECTU 等体积溶液混合时, 具有黄色的沉淀生成。在相同条件下, 氯化亚铜溶液与纯 ECTU 溶液混合时, 则有黄绿色沉淀生成, 这说明 Cu^{2+} 和 Cu^+ 间存在明显的化学作用。过滤这 2 种含沉淀的溶液后, 滤液基本无色, 滤液的紫外吸收光谱如图 2 所示。由图 2 可看出, 纯 ECTU 与 Cu^{2+} 或 Cu^+ 作用后, 其在溶液中的浓度明显降低 (吸光度减少), 而 0.2 mmol/L 硫酸亚铁或硫酸铁溶液与等浓度等体积的纯 ECTU 溶液混合时, 溶液颜色基本保持不变。图 2 中也没有反映出纯 ECTU 与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 作用前后的浓度变化, 说明在这种条件下, 纯 ECTU 与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 间不存在化学作用。

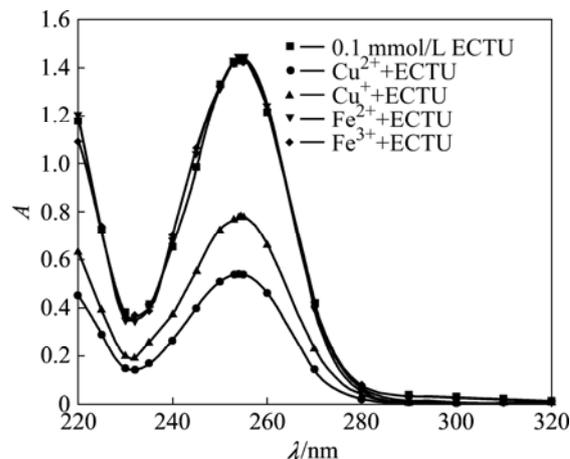
图2 10 mmol/L KCl 水溶液中各物质吸光度 A 与波长 λ 的关系

Fig.2 Relationship between absorbency and wavelength in 10 mmol/L KCl solution

因此, 从紫外吸收光谱结果可得出, ECTU 捕收剂只与黄铜矿表面的特征活性中心 Cu^{2+} 或 Cu^+ 发生化学作用, 而与黄铁矿表面的特征活性中心 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 没有化学作用, ECTU 捕收剂为铜硫浮选的高选择性捕收剂。

2.5 红外光谱

ECTU、ECTU 和 Cu^{2+} 作用产物 $Cu(ECTU'')$ 以及 ECTU 和 Cu^+ 作用产物 $Cu(ECTU')$ 的红外光谱如图 3 所示。强吸收带的可能归属如表 6 所列。图 3 和表 6 所示的 FTIR 光谱数据表明: 在 2900 cm^{-1} 周围的 C—H 伸缩振动对所检测的每种化合物都是相同的; ECTU 中 N—H 在 3246 和 3180 cm^{-1} 附近的强宽吸收, 在其与铜离子和亚铜离子的反应产物 $Cu(ECTU'')$ 和 $Cu(ECTU')$ 中显著降低或消失, 但 $Cu(ECTU'')$ 和 $Cu(ECTU')$ 分别在 3441 和 3444 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰 (在 ECTU 中可能被宽峰所覆盖), 可能归属于另一种 N—H 伸缩振动 (ECTU 中有 2 种 N—H 键,

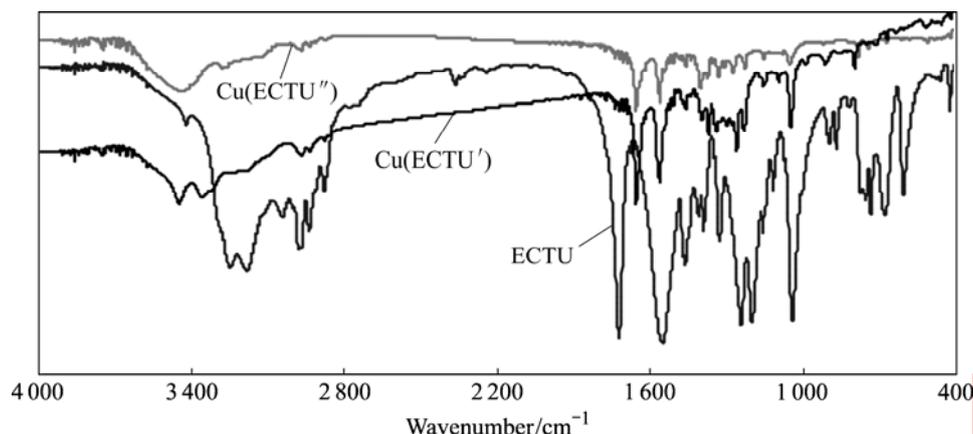


图3 ECTU, Cu(ECTU')和 Cu(ECTU'')的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of ECTU, Cu(ECTU') and Cu(ECTU'')

表6 强吸收带的红外频率及其可能归属^[6-9]

Table 6 Infrared frequencies of strongest absorption band and assignments

$\sigma_{\text{ECTU}}/\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{[\text{Cu}(\text{ECTU}'')]}/\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{[\text{Cu}(\text{ECTU}')]}/\text{cm}^{-1}$	Assignment
3 246	3 441	3 444	N—H stretch
3 180			N—H stretch
Around 2 900	Around 2 900	Around 2 900	C—H(CH ₃ and CH ₂) stretch
1 720	1 653	1 653	C=O stretch
1 548	1 560	1 560	—C(=S)—N— stretch
1 041	1 053	1 045	C=S, C—O—C stretch

—O—C(=O)—NH—C(=S)—NH—); ECTU 与其铜产物的红外吸收峰明显不同, 分别在 1 720、1 653、1 548、1 560、1 041 和 1 053 cm^{-1} 等处。ECTU 与铜反应前后, 改变最明显的吸收为 C=O 伸缩振动, 其向低频方向(由 1 720 cm^{-1} 移向 1 653 cm^{-1})移动了 73 cm^{-1} , 这说明在 Cu(ECTU'')和 Cu(ECTU')分子中, 官能团—C(=O)—N—C(=S)—中电子离域性增大, 使得羰基往⁺C—O⁻的方向发生变化, 导致振动频率降低, 这与 ECTC 与亚铜反应前后红外吸收移动的情况一致^[21]。ECTU 中 1 548 cm^{-1} 处强吸收归属于—C(=S)—NH—基团振动, 主要为 C—N 伸缩振动, 在 ECTU 与铜的反应产物中已向高频移至 1 560 cm^{-1} 左右, 这表示 C—N 键的键能增大, 键长缩短, 可能 C—N 键双键成分增加。而 C=S 伸缩振动由 1 041 cm^{-1} 附近移向 1 053 cm^{-1} 附近, 说明 C=S 中的硫原子可能参与和铜的成键。

3 结论

1) 与传统丁黄药(70 g/t)工艺相比, ECTU 和少量

丁黄药(25 g/t)工艺可显著降低铜铁浮选分离的石灰用量, 实现中等碱度下铜铁高效浮选分离, 铜精矿中铜品位提高 0.93%, 铜回收率提高 1.03%; 金品位提高 1.29 g/t, 金回收率提高 7.16%; 钼品位提高 0.029 3%, 钼回收率提高 3.90%。

2) ECTU 的反应中心硫原子失去电子的能力较弱, 而接受反馈电子的能力很强, 其更容易与硫化铜矿物形成强反馈键, 这增大了 ECTU 对硫化铜矿物与硫化铁矿物的捕收能力差异。紫外光谱和红外光谱进一步证实溶液中 ECTU 与 Cu^{2+} 和 Cu^+ 能发生化学作用而生成新物质, 而与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 间不存在化学作用。

REFERENCES

- [1] NAGARAJ D R, WANG S S, FRATTAROLI D R. Flotation of copper sulfide minerals and pyrite with new and existing sulfur-containing collectors[C]// FIELDING L E, GORDON A R. Proc 13th CMMI Congress Metall. Singapore: Institute of Mining and Metallurgy, 1986: 49-57.
- [2] NAGARAJ D R, LEWLLYN M E, WANG S S, FRATTAROLI D R. New sulfide and precious metals collector:

- for acid, neutral and mildly alkaline circuits[C]// FORSSBERG E. Proc XVIth International Mineral Processing Congress. Amsterdam: Elsevier, 1988: 1221-1232.
- [3] 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. Research on the comprehensive utilization for copper sulfide ores with new collectors[D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [4] FU Yun-lung, WANG S S. Neutral hydrocarboxycarbonyl thiourea sulfide collectors: USRE32786[P]. 1988-11-22.
- [5] 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(4): 227-242.
- [6] 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(3/4): 147-163.
- [7] FAIRTHORNE G, FORNASIERO D, RALSTON J. Formation of a copper-butyl ethoxycarbonyl thiourea complex[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 346(2): 237-248.
- [8] HOPE G A, WOODS R, BOYD 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(2/3): 129-137.
- [9] 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(10): 964-969.
- [10] 朱 训, 黄崇轲, 芮宗瑶. 德兴斑岩铜矿[M]. 北京: 地质出版社, 1983: 152-214.
- ZHU Xun, HUANG Chong-ke, BING Zong-yao. Dexing porphyry copper mine[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1983: 152-214.
- [11] 冯其明, 陈 蓁. 硫化矿物浮选电化学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992: 7-9.
- FENG Qi-ming, CHEN Jin. Flotation electrochemistry of sulfide minerals[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1992: 7-9.
- [12] 孙 伟. 高碱石灰介质中电位调控浮选技术原理与应用[D]. 长沙: 中南大学, 2001.
- SUN Wei. Mechanism and applications of potential-controlled flotation in lime adjust high alkali pulp[D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [13] ALLAN G C, WOODCOCK J T. A review of the flotation of native gold and electrum[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(9): 931-962.
- [14] KLOPMAN G. Chemical reactivity and paths. Journal of American chemical Society[J]. 1968, 90(2): 223-230.
- [15] 王淀佐, 林 强, 蒋玉仁. 选矿与冶金药剂分子设计[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996: 88-110.
- WANG Dian-zuo, LIN Qiang, JIANG Yu-ren. Molecular design of reagents for mineral and metallurgical processing[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996: 88-110.
- [16] LIU G Y, ZHONG H, DAI T, XIA L. Investigation of the effect of N-substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by abinitio calculations [J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12/14): 1050-1054.
- [17] CRUNDWELL F K. The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals[J]. Hydrometallurgy, 1988, 21(2): 155-190.
- [18] BULLETT D W. Electronic structure of 3d pyrite- and arcasite-type sulphides[J]. Journal of Physical Chemistry: Solid State Physics, 1982, 15(30): 6163-6174.
- [19] LIU G Y, ZHONG H, DAI T G. Investigating the selectivity of ethoxycarbonyl thionocarbamates during the flotation of copper sulfides[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2008, 25(1): 19-24.
- [20] LIU G Y, ZHONG H, DAI T G. 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(13): 1380-1384.
- [21] 刘广义, 钟 宏, 戴塔根. 乙氧羰基硫代氨基甲酸酯与 Cu^+ 离子作用的量子化学和 FTIR 光谱研究[J]. 中国有色金属学报. 2005, 15(10): 1636-1641.
- LIU Guang-yi, ZHONG Hong, DAI Ta-gen. Quantum chemical calculation and FTIR spectra of interaction between ethoxycarbonyl thionocarbamate and Cu^+ ion[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(10): 1636-1641.

(编辑 李艳红)