

文章编号: 1004-0609(2006)06-1108-07

乙氧羰基硫代氨基甲酸酯弱碱性条件下优先选铜^①

刘广义¹, 钟 宏¹, 戴塔根²

(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: 丁黄药、Z-200 和乙氧羰基硫代氨基甲酸酯(ECTC)浮选永平铜矿小型实验和工业实验结果表明, 为有效实现铜硫浮选分离, 丁黄药要求矿浆 pH 值不低于 12.5, Z-200 要求矿浆 pH 值不低于 10.5, 而 ECTC 只要求矿浆 pH 值为 8.5。采用普遍化微扰理论和密度泛函 B3PW91/6-31G(D) 计算从捕收剂结构与性能的关系对上述实验结果进行了分析。ECTC 最高占据分子轨道(HOMO)主要由硫代羰基中硫原子的 p_x 和 p_y 轨道组成, 其能量为 $-0.217\ 29(\text{a. u.})$, 给电子能力较弱; 最低未占据分子轨道(LUMO)由官能团 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ 中各原子的 p_z 轨道组成, 为共轭 π 键, 接受电子的能力强。ECTC 易与表面电子组态为 $(t_{2g})^6(e_g)^3\text{Cu}(\text{II})$ 或 $t^6e^4\text{Cu}(\text{I})$ 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 $(t_{2g})^3(e_g)^2\text{Fe}(\text{III})$ 或 $(t_{2g})^6\text{Fe}(\text{II})$ (碱性条件或弱碱性条件下以 $\text{Fe}(\text{III})$ 为主要成分)的硫化铁矿物作用, 能在 pH 8.5 的弱碱性介质中实现优先选铜。UV 和 FTIR 光谱结果进一步证实 ECTC 捕收剂对铜矿物具有优异的捕收能力, 对硫矿物具有好的选择性。

关键词: 乙氧羰基硫代氨基甲酸酯; 硫化铜矿; 弱碱性; 密度泛函; 选择性; 浮选

中图分类号: TQ 311; O 63

文献标识码: A

Separation of chalcopyrite from pyrite at slightly alkaline conditions using ethoxycarbonyl thionocarbamate as collector

LIU Guang-yi, ZHONG Hong, DAI Targen

(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 Yongping Copper Mine show that the flotation separation of chalcopyrite from pyrite is only achieved above pH 12.5 for butyl xanthate, above pH 10.5 for Z-200 and around pH 8.5 for ethoxycarbonyl thionocarbamate (ECTC) respectively. The flotation results were analyzed from the structure-activity relationship of collectors by generalized perturbation theory and density functional calculation at B3PW91/6-31G(D) level. ECTC's highest occupied molecular orbit (HOMO) is composed of p_x and p_y orbits of thiocarbonyl sulfur atom and its orbital eigenvalue is $-0.217\ 29\ \text{a. u.}$. ECTC can slightly donate its HOMO electrons. And the lowest unoccupied molecular orbit (LUMO) of ECTC, which is constituted by p_z orbits of every atoms in the conjugate $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ group, can easily accept electrons. ECTC collector can be strongly bonded with $(t_{2g})^6(e_g)^3\text{Cu}(\text{II})$ or $t^6e^4\text{Cu}(\text{I})$ on the surface of chalcopyrite through normal covalent bond and back donation covalent bond, but the interaction between ECTC and $(t_{2g})^6\text{Fe}(\text{II})$ or $(t_{2g})^3(e_g)^2\text{Fe}(\text{III})$ which is the predominant composition at alkaline conditions in the surface of pyrite is very weak. In the presence of ECTC, the selective flotation of copper sulfide minerals from iron sulfide minerals in Yongping Copper Mine was carried out at slightly alkaline conditions. ECTC is a powerful collector for chalcopyrite and very selective against pyrite, which is further confirmed by the results of UV and FTIR spectra.

Key words: ethoxycarbonyl thionocarbamate; copper sulfide minerals; slightly alkaline values; density functional theory; selectivity; flotation

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20476105); 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY3023)

收稿日期: 2005-09-06; 修订日期: 2005-11-20

通讯作者: 刘广义, 博士; 电话: 0731-8836309; 传真: 0731-8879616; E-mail: guangyi.liu@163.com

黄药是硫化矿浮选通用捕收剂, 其捕收能力强, 但缺乏选择性, 使得铜硫分离需要高的碱性介质。不仅消耗大量石灰, 增加生产成本, 而且在抑制硫铁矿的同时, 也抑制少量铜矿物的上浮。与黄药相比, 二烷基硫代氨基甲酸酯的选择性较好, 其实现铜硫分离所需的矿浆 pH 值更低^[1-3]。最近, 一类新型的铜矿物高性能浮选捕收剂烷氧羰基硫代氨基甲酸酯被 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强捕收能力, 而对硫铁矿具有好的选择性^[4-13]。但烷氧羰基硫代氨基甲酸酯捕收剂的结构与性能关系的理论研究很少, 也未见烷氧羰基硫代氨基甲酸酯单独用作优先选铜捕收剂的报道。本文作者研究比较了丁黄药、Z-200 和乙氧羰基硫代氨基甲酸酯三种捕收剂对永平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 3 种捕收剂结构与性能关系进行研究, 并用 FTIR 光谱和 UV 光谱, 研究乙氧羰基硫代氨基甲酸酯与 Cu²⁺、Cu⁺、Fe²⁺ 或 Fe³⁺ 等离子之间的相互作用。

1 实验

1.1 浮选实验

实验矿样取自永平铜矿, 其物相组成及大致含量列于表 1。当磨矿粒度小于 0.074 mm 的数量超过 65% 时, 铜矿物的单体解离度在 90%。丁黄药、Z-200 和乙氧羰基硫代氨基甲酸酯(ECTC)等捕收剂均为工业品。小型浮选实验的矿样破碎至小于 2 mm, 混匀后备用。所用球磨机为 XMB d 200 mm × 400 mm 型。每次磨 1 kg 矿样, 磨矿浓度为 60%, 磨矿粒度小于 0.074 mm 的数量达 65%。粗选用 3IXFD-63 型单槽浮选机, 每次浮选矿样 1 kg 分选用 11XFD-63 型单槽浮选机, 精选用 0.5IXFD-63 型单槽浮选机。

工业实验在永平铜矿进行, 实验系统的处理量为 5 000 t/d, 选铜部分的 pH 值为 8.5, 选硫部分

pH 值为 7 左右。铜粗选、铜扫选以及选硫采用 CHF-X 14.4 m³ 浮选机, 铜精选用 XJK-2.8 m³ 浮选机。对比系统的处理量为 5 000 t/d, 捕收剂为丁基黄药。铜硫混浮、铜硫分离、铜硫扫选以及选硫均采用 CHF-X 14.4 m³ 浮选机, 铜精选用 XJK-2.8 m³ 浮选机。

小型浮选实验和工业实验优化的浮选流程见图 1, 其中黄药混浮分选工艺流程见图 1(a), Z-200 和 ECTC 优先浮选流程见图 1(b), 其中 Z-200 优先选铜工艺中铜精选的优选 pH 值为 11, 其余的 pH 值控制同 ECTC 工艺。

1.2 紫外-可见光谱

在浓度为 1 × 10⁻⁴ mol/L 的 Cu²⁺、Cu⁺、Fe²⁺、Fe³⁺ 等溶液中分别加入等浓度等体积的乙氧羰基硫代氨基甲酸酯(ECTC, 纯度>95%)溶液, 用上海精密仪器有限公司的 756MC 型紫外-可见分光光度计检测每次溶液的吸光度值。

1.3 FTIR 光谱

在一定浓度的 CuCl(A. R.) 溶液中加入乙氧羰基硫代氨基甲酸酯(ECTC, 纯度>95%)溶液, 生成大量土蓝色沉淀, 过滤, 用水多次洗涤沉淀, 自然凉干, 采用 KBr 压片在美国 Nicolet 公司的 G510P 型 FTIR 红外光谱仪上记录 Cu⁺ 离子与 ECTC 反应产物(Cu(ECTC'))的红外光谱。

1.4 计算方法

用 Cambridge Soft 公司的 Chemoffice6.0 建立丁基黄药、Z-200 和乙氧羰基硫代氨基甲酸酯的分子模型, 用其中的分子力学 MM2 和 MOPAC 中的 MP3 进行构型(几何)优化接着用 Gaussian 公司的 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。

表 1 永平铜矿中各矿物的相对含量

Table 1 Mineral composition of Yongping copper ore(mass fraction, %)

Chalcopyrite	Pyrite+ marcasite	Chalcocite+ covellite+ bornite	Hematite+ magnetite+ limonite	Sphalerite	Galena
1.3	16.0	0.2	5~6	0.15	Little
Malachite	Quartz+ kaolinite	Garnet	Calcite	Else	
Little	45~50	15~20	3~5	5~10	

2 结果与讨论

2.1 浮选实验

小型闭路浮选实验的结果及其优选的药剂制度列于表 2。可见，各捕收剂实现铜硫浮选分离所需的碱性顺序为：ECTC< Z-200< 丁基黄药，相应地对硫化铁矿物的选择性有如下顺序：ECTC> Z-200> 丁基黄药；ECTC 捕收剂能实现弱碱性条件下优先选铜，对硫化铜矿物具有强捕收能力和对硫化铁矿物具有强选择性，使铜精矿中铜的回收率和品位

得到明显提高。

小型浮选实验结果还表明，与丁黄药混浮分选工艺相比，Z-200 优先选铜工艺对铜的选矿指标没有明显改善，于是选用 ECTC 捕收剂在永平铜矿进行优先选铜工业实验。工业实验的 pH 值控制同小型浮选实验，其优化的药剂条件和连续稳定生产一个月的实验指标统计见表 3，该月综合样的铜矿物分析结果见表 4。表 3 的结果表明，ECTC 优先选铜系统铜精矿中铜、金、银的回收率和品位都比对比系统黄药混浮分选中的高，其中，铜精矿中铜品位提高 0.71%，铜回收率提高 3.01%，铜精矿中

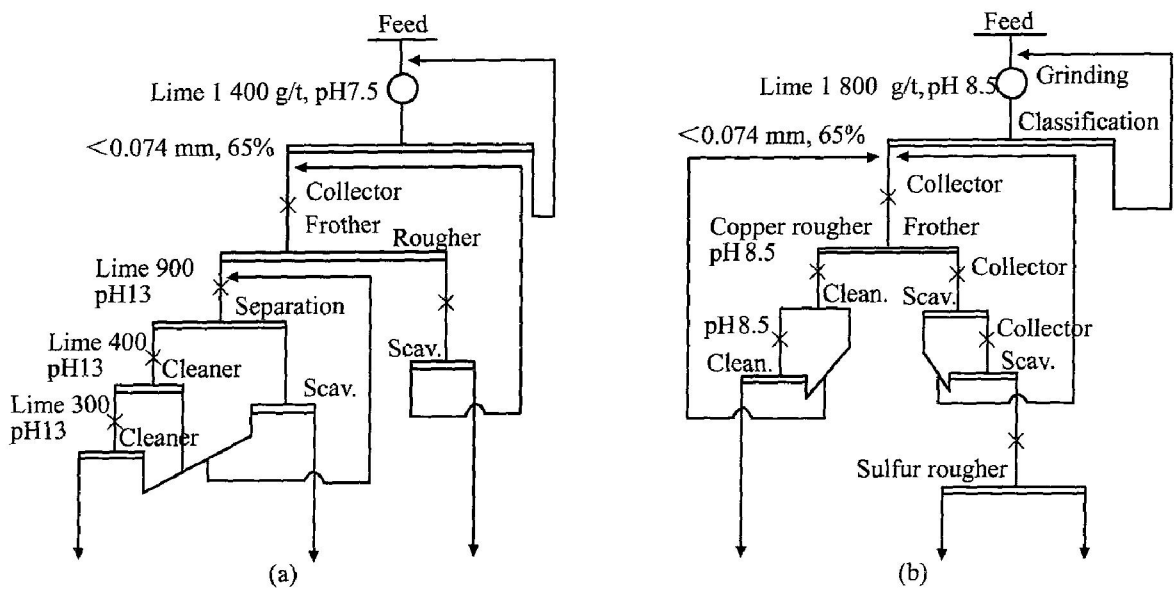


图 1 浮选实验流程图

Fig. 1 Flowsheet of closed circuit flotation tests

表 2 闭路实验药剂条件和实验结果

Table 2 Results and optimized conditions of closed circuit flotation experiments							
Flotation technic	Dosage of reagent/(g·t ⁻¹)	Product	Ratio, w/%	Grade, w/%		Recovery, w/%	
				Cu	S	Cu	S
Butyl xanthate (BX)	Grinding: lime 1 400, pH 7.5	Copper Conc.	2.09	24.00	28.85	85.49	6.68
	Rougher: BX 40, pine oil 15	Sulfur Conc.	18.66	0.265	42.40	8.43	87.62
	Scavenger: BX 20, pine oil 10	Tailing	79.25	0.045	0.65	6.08	5.70
	Cleaner: pH 13	Feed	100.00	0.587	9.03	100.00	100.00
Z-200	Copper rougher: Z-200 12, pine oil 5	Copper Conc.	2.15	23.50	29.44	85.64	7.04
	Copper scavenger: Z-200 4	Sulfur Conc.	18.34	0.258	42.52	8.02	86.68
	Sulfur rougher: BX 25, pine oil 20	Tailing	79.51	0.047	0.71	6.34	6.28
	Cleaner: pH 11	Feed	100.00	0.590	9.00	100.00	100.00
ECTC	Copper rougher: ECTC 8	Copper Conc.	1.96	26.50	30.70	87.44	6.78
	Copper scavenger: ECTC 4	Sulfur Conc.	18.15	0.213	43.25	6.51	88.50
	Sulfur rougher: BX 20, pine oil 20	Tailing	79.89	0.045	0.52	6.05	4.72
	Cleaner: pH 8.5	Feed	100.00	0.594	8.87	100.00	100.00

金、银回收率也分别提高 8.33% 和 9.08%。表 4 的结果表明, 与黄药混浮分选工艺相比, ECTC 弱碱性条件优先选铜工艺对原生硫化铜、次生硫化铜以及氧化铜的回收都有利, 相对而言更有利于回收次生硫化铜和氧化铜。

工业实验结果充分说明, ECTC 捕收剂对铜矿物具有优异的捕收能力, 而对硫化铁矿物的选择性好, 能在 pH 8~ 9 的弱碱性介质中实现铜的优先浮选, 使铜的选别指标得到明显提高, 同时, 弱碱性条件降低了黄药混浮-分选工艺中高石灰用量对金银的抑制作用, 提高了铜精矿中金银的回收率。

2.2 量子化学计算

普遍化微扰理论^[14, 15]认为, 浮选剂与矿物的作用由静电作用、正配键共价作用和反馈键共价作用三项组成, 这三项之和的值越负, 表示药剂与矿物的作用越强。其中静电作用由药剂与矿物的净电

荷有关, 正配键共价作用与矿物接受电子能力和药剂给出电子能力有关, 反馈键共价作用与矿物反馈电子能力和药剂接受电子能力有关。对于捕收剂在硫化矿物表面的吸附能力, 主要由正配键共价作用项或反馈键共价作用决定。

黄铜矿等硫化铜矿物表面铜的电子组态为 $(t_{2g})^6(e_g)^3Cu(II)$ 或 $t^6e^4Cu(I)$, 接受电子的作用较弱, 而反馈电子的作用强。而黄铁矿等硫化铁矿物表面的铁其电子组态为 $(t_{2g}^a)^3(e_g^a)^2Fe(III)$ 或 $(t_{2g})^6Fe(II)$ (碱性条件或弱碱性条件下以 $Fe(III)$ 为主要成分), 接受电子的能力较强, 而反馈电子的能力较弱。

在 B3PW91/6-31G(D) 水平计算所得的捕收剂丁黄药离子(两个硫原子, 都参加反应)、Z-200 和 ECTC 中硫原子的净电荷列于表 5。其结果表明, 丁黄药离子中硫原子的净负电荷最大, 其次是

表 3 工业实验药剂条件和实验结果
Table 3 Conditions and results of industrial experiments

System	Dosage of reagent/(g · t ⁻¹)	Product	Ratio, w / %	Grade, w / %				Recovery, w / %			
				Cu	S	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	Cu	S	Au ¹⁾	Ag ¹⁾
ECTC	Copper rough: ECTC 8	Copper Conc.	2.492	23.810	28.49	0.578	167.370	87.99	6.77	34.13	58.28
	Copper scav.: ECTC 4	Sulfur Conc.	12.004	0.219	42.64	0.089	11.105	3.90	48.81	25.32	18.63
	Cleaner: pH 8.5	Tailing	85.504	0.064	5.45	0.020	1.932	8.11	44.42	40.55	23.09
	Sulfur rough: BX 60, pine oil 20	Feed	100.000	0.674	10.49	0.042	7.156	100.00	100.00	100.00	100.00
Butyl xanthate	Rough: BX 50,	Copper Conc.	2.428	23.100	28.90	0.490	162.400	84.98	6.77	25.80	49.20
	Pine oil 20	Sulfur Conc.	16.703	0.285	41.42	0.108	14.268	7.21	66.77	39.12	29.74
	Scav.: BX 20, pine oil 5	Tailing	80.869	0.064	3.39	0.020	2.087	7.81	26.46	35.08	21.06
	Cleaner: pH 13	Feed	100.000	0.660	10.36	0.046	8.014	100.00	100.00	100.00	100.00

1) —g/t

表 4 工业实验综合样中的铜矿物分布
Table 4 Copper mineral distribution of industrial test samples

System	Product	Ratio, w / %	w (Primary CuS) / %		w (Secondary CuS) / %		w (CuO) / %		w (Combined CuO) / %		w (Dissociated CuO) / %	
			Grade	Recovery	Grade	Recovery	Grade	Recovery	Grade	Recovery	Grade	Recovery
ECTC	Copper Conc.	2.492	21.340	90.60	1.45	72.12	1.020	68.23	0.460	64.53	0.560	71.53
	Sulfur Conc.	12.004	0.118	2.41	0.045	10.78	0.056	18.04	0.024	16.22	0.032	19.69
	Tailing	85.504	0.048	6.99	0.010	17.10	0.006	13.73	0.004	19.25	0.002	8.78
	Feed	100.000	0.587	100.00	0.050	100.00	0.037	100.00	0.018	100.00	0.019	100.00
Butyl xanthate	Copper Conc.	2.428	20.75	88.76	1.350	62.49	1.000	60.46	0.510	65.31	0.490	56.12
	Sulfur Conc.	16.703	0.169	4.97	0.050	15.92	0.066	27.45	0.020	17.62	0.046	36.24
	Tailing	80.869	0.044	6.27	0.014	21.59	0.006	12.09	0.004	17.07	0.002	7.64
	Feed	100.000	0.568	100.00	0.052	100.00	0.040	100.00	0.019	100.00	0.021	100.00

表5 捕收剂硫代羰基官能团中
硫原子的净电荷

Table 5 Net charge of sulfur in
collectors at B3PW91/6-31G(D) level

Collector	Net charge
Butyl xanthate ion	- 0.346 6, - 0.295 2
Z-200	- 0.320 3
ECTC	- 0.181 1

Z-200, 最小的为 ECTC。从静电作用和正配键共价作用分析, 3种捕收剂对硫化铁矿物的选择性顺序为: ECTC > Z-200 > 丁黄药离子, 对硫化铜矿物的捕收能力为: ECTC < Z-200 < 丁黄药离子。

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(轨道上只有一个 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 第二最高被占轨道(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。丁黄药离子反应中心为两个硫原子(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, 给电子能力较强(正配键共价作用), 且 LUMO 有一定接受反馈电子的能力(反馈键共价作用), 丁黄药是硫化矿的通用强捕收剂。但是, 由于黄药对黄铁矿等硫矿物的捕收能力强, 使得铜硫浮选分离困难, 黄药类捕收剂要求矿浆 pH 值通常高于 12(OH^- 离子浓度 > 0.01 mol/L)才能有效抑制硫的上浮。

Z-200 的 HOMO 能量为 - 0.206 86 a. u., LUMO 的能量为 0.005 09 a. u., 两者相差 0.211 95(a. u.)。HOMO 主要由硫代羰基中的硫原子 p_x 轨道组成, LUMO 则由 $-\text{O}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}-$ 中各原子的 p_z 轨道组成。硫代羰基中的硫原子为 Z-200 的活性中心(反应中心), 当 Z-200 与矿物表面金属离子作用时, 首先发生的是硫代羰基中硫原子的 HOMO 电子向金属离子的转移, 在条件下, Z-200 中的 LUMO 分子轨道也可接受金属离子反馈的电子, 反馈电子主要分布在 $-\text{O}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}-$ 官能团中各原子的 p_z 轨道上, Z-200 分散反馈电子的能力有限, 即使与金属离子螯合也只能形成不稳定的四元环。与丁黄药离子相比, Z-200

给电子的能力明显减弱(两者 HOMO 能量相差很大), 加上 Z-200 接受反馈电子的能力有限。因此, 与丁黄药相比, Z-200 对黄铁矿和黄铜矿的亲固能力都在下降。此外, Z-200 的 $\text{pK}_a > 12$, 在铜硫浮选时主要以分子形式存在, 其与矿物表面金属之间的静电作用弱。因此, 铜硫浮选分离时, Z-200 等硫氨酯捕收剂只要求矿浆 pH 值在 11 左右可实现对优先选铜, 但 Z-200 亲固能力的降低, 影响其对硫化铜矿物的回收。

ECTC 的 HOMO 能量为 - 0.217 29 a. u., LUMO 的能量为 - 0.034 96 a. u., 两者相差 0.182 33 a. u.。HOMO 主要由硫代羰基中的硫原子组成, 其中贡献较大的为硫原子的 p_x 、 p_y 轨道, 而其它原子的贡献可忽略。ECTC 的 LUMO 由官能团 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ 中各原子的 p_z 轨道组成, LUMO 为一个大 π 键, 具有强烈接受和分散电子对的能力。当 ECTC 与矿物表面(或溶液中)的铜离子接近时, 首先是 ECTC 硫代羰基中硫原子的电子对向铜离子转移。在条件允许时, 得到电子对的铜离子又将其多余的电子对反馈出来给 ECTC 的 LUMO 大 π 键, 使得 ECTC 和矿物表面铜离子的作用进一步加强。ECTC 的 HOMO 能量比 Z-200 的更负, ECTC 硫代羰基中的硫原子给电子的能力比 Z-200 弱, 对黄铁矿的选择性比 Z-200 好, 在铜硫浮选对硫的捕收能力应该比 Z-200 更弱, 应该在更低矿浆 pH 值下实现铜硫的选择性分离 ECTC 的 LUMO 为负值, Z-200 的为正值, ECTC 的 LUMO 更稳定性, 且 ECTC 的 HOMO 和 LUMO 之间的能量差比 Z-200 的小, ECTC 更容易接受反馈电子, 并且有与金属离子螯合形成六元环的能力, 因而 ECTC 对能强烈提供电子的硫化铜矿物的捕收能力比 Z-200 强, ECTC 可作为硫化铜矿物的强捕收剂。

2.3 紫外-可见光谱

当 1×10^{-4} mol/L 的 Cu^{2+} (或 Cu^+) 的溶液与等浓度的 ECTC 溶液等体积混合时, 混合液颜色由无色转化为浅黄绿色。而 1×10^{-4} mol/L 的 Fe^{2+} (或 Fe^{3+}) 的溶液与等浓度的 ECTC 溶液混合时, 溶液颜色保持不变。ECTC 溶液分别与 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 溶液混合后混合液的吸光度变化见图 2。可见, 溶液中 Cu^{2+} (或 Cu^+) 离子与 ECTC 发生化学反应, 生成新的物质, 相应的吸收带发生明显改变, 但 Fe^{2+} (或 Fe^{3+}) 离子与 ECTC 之间可能不存在化学作用, 其吸光度与波长的关系图与纯

ECTC 的一致。紫外光谱结果再次说明, 捕收剂 ECTC 对铜矿物有捕收能力, 而对硫化铁矿物具有好的选择性。

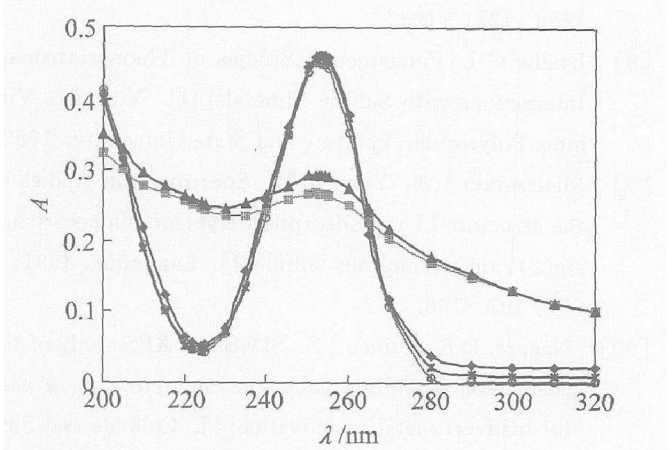


图 2 0.01 mol/L KCl 水溶液吸光度值 A 与测量 λ 的关系

Fig. 2 Curves of absorbency A versus wavelength λ in 0.01 mol/L KCl solution

◆— 5×10^{-5} mol/L ECTC; ■— Cu^{2+} + ECTC;
▲— Cu^{+} + ECTC; ✕— Fe^{2+} + ECTC;
* — Fe^{3+} + ECTC

2.4 FTIR 光谱

ECTC 和 $\text{Cu}(\text{ECTC}')$ 的 FTIR 光谱见图 3, 强吸收带的红外频率及其可能归属见表 6。图 3 和表 6 的 FTIR 光谱数据表明, ECTC 中 N—H 在 $3\,209$ 、 $1\,534$ 和 $1\,182\text{ cm}^{-1}$ 等处有强红外吸收, 而 $\text{Cu}(\text{ECTC}')$ 中则没有 N—H 振动的强红外吸收, 说明 Cu^{+} 与 ECTC 反应时, N—H 断裂与 ECTC 相比, $\text{Cu}(\text{ECTC}')$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 峰向低波数位移 44 cm^{-1} , 可能有两方面原因: 一方面羰基中的氧可能与铜成键, 使得羰基往 $^{+}\text{C}-\text{O}^{-}$ 的方向变, 导致振动频率降低; 另一方面, $\text{Cu}(\text{ECTC}')$ 中铜的加入, 使官能团 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-$ 中 π 电子增加或离域性增大, 也导致 $\text{C}=\text{O}$ 振动频率下降; ECTC 中 $\text{C}-\text{O}$ 、N—H、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 和部分 $\text{C}-\text{H}$ 复合振动的强吸收频率在 $1\,263\text{ cm}^{-1}$ 左右, 而 $\text{Cu}(\text{ECTC}')$ 中移至 $1\,234\text{ cm}^{-1}$ 左右, 说明电子能在 $\text{Cu}(\text{ECTC}')$ 的官能团 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ 中自由移动; ECTC 中 $1\,182\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}-\text{N}$ 、N—H、 $\text{C}-\text{H}$ 复合振动在 $\text{Cu}(\text{ECTC}')$ 中移向 $1\,198\text{ cm}^{-1}$, 说明 $\text{C}-\text{N}$ 间电子云密度增大, 使振动频率升高。 $\text{Cu}(\text{ECTC}')$ 中 $\text{C}=\text{S}$ 吸收峰向低波数移动了 8 cm^{-1} , 说明 $\text{C}-\text{S}$ 键中电子云密度减少, 键长增大。红外光谱的结果与 Basilio^[8]、Mielczarski 和 Yoon^[9] 等研究结果相同, 即 ECTC 通过

其 $\text{C}=\text{S}$ 硫原子和 $\text{C}=\text{O}$ 氧原子与 Cu^{+} 离子结合, 生成六员环螯合物 $\text{Cu}(\text{ECTC}')$, 同时 N—H 键断裂, H^{+} 离子被释放。这说明 ECTC 是铜矿物的强捕收剂。

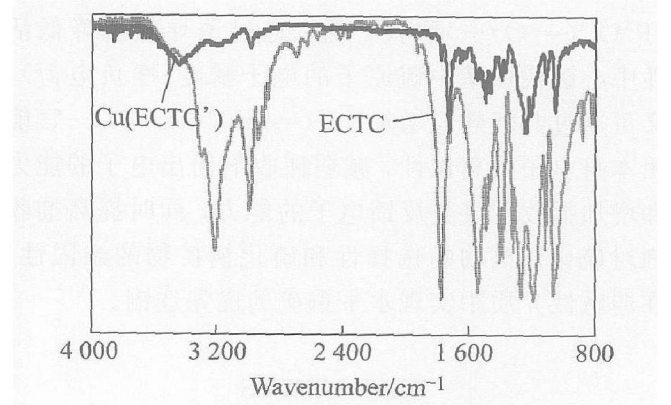


图 3 ECTC 和 $\text{Cu}(\text{ECTC}')$ 的 FTIR 光谱

Fig. 3 FTIR patterns of ECTC and $\text{Cu}(\text{ECTC}')$

表 6 强吸收带的红外频率及其可能归属

Table 6 Infrared frequencies of strongest absorption band and assignments

ECTC	$\text{Cu}(\text{ECTC}')$	Assignments ¹⁾
$3\,209\text{ cm}^{-1}$		$\nu\text{N}-\text{H}$
Around $2\,900\text{ cm}^{-1}$	Around $2\,900\text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{C}-\text{H}(\text{CH}_3\text{ and CH}_2)$
$1\,768\text{ cm}^{-1}$	$1\,724\text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{C}=\text{O}$
$1\,534\text{ cm}^{-1}$		$\delta\text{N}-\text{H}$
$1\,263\text{ cm}^{-1}$		$\nu\text{C}-\text{O}$, $\delta\text{N}-\text{H}$, $\nu\text{C}-\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{S}$, $\delta\text{C}-\text{H}(\text{com vib})$
	$1\,234\text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{C}-\text{O}$, $\delta\text{C}-\text{H}(\text{com vib})$
	$1\,198\text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{C}-\text{O}$, $\nu\text{C}-\text{N}$, $\delta\text{C}-\text{H}(\text{com vib})$
$1\,182\text{ cm}^{-1}$		$\nu\text{C}-\text{N}$, $\delta\text{N}-\text{H}$, $\delta\text{C}-\text{H}(\text{com vib})$
$1\,053\text{ cm}^{-1}$	$1\,045\text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{C}=\text{S}$, $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{com vib})$

1) ν —Stretch; δ —Bend; com vib—Complex vibration.

3 结论

黄药给出电子的能力强, 其与硫化铜矿物和硫化铁矿物的正配键共价作用能力都强, 使得其缺乏选择性, 需要很高的碱性(通常 pH 值 > 12.5)才能有效从黄铁矿表面解吸, 实现铜硫浮选分离。Z-200 等硫氨酯捕收剂给出电子的能力比黄药弱, 其对硫

矿物的选择性好于黄药, 其实现铜硫有效浮选分离的矿浆 pH 值比黄药的低(通常 pH 值 > 10.5), 但 Z-200 对铜矿物的捕收能力一般不如黄药。乙氧羰基硫代氨基甲酸酯(ECTC)将硫氨酯($R_2O-C(=S)NHR^1$)中与氮相连的烃基($-R^1$)用烷氧羰基($R^3OC(=O)-$)取代, 既可通过诱导效应降低活性中心硫代羰基中硫原子的电子密度(净负电荷), 又可通过共轭效应增加 $-C(=S)N(O=C)-$ 官能团本身电子的离域性, 减弱捕收剂给出电子的能力和增加捕收剂接受反馈电子的能力, 同时提高捕收剂对硫化铁矿物的选择性和硫化铜矿物的亲固性, 在弱碱性介质中实现永平铜矿的优先选铜。

REFERENCES

- [1] Woods R, Hope G A. A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate with copper surfaces [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 146(1-3): 63-74.
- [2] Seryakova I V, Vorobiova G A, Glembotskii A V, et al. Extraction of metals by neutral sulfur-containing extractants (Part I): O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate[J]. *Anal Chim Acta*, 1975, 77: 183-190.
- [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 Yur-lung, Wang S S. Neutral Hydrocarboxycarbonyl Thionocarbamate Sulfide Collectors [P]. US RE32827, 1989-01-10.
- [5] FU Yur-lung, Wang S S, Nagaraj D R. Collectors and Froth Flotation Processes for Metal Sulfide Ores [P]. GB2163068A, 1986-02-19.
- [6] Boulton A, Fornasiero D, Ralston J. Depression of iron sulphide flotation in zinc roughers [J]. *Minerals Engineering*, 2000, 14(9): 1067-1079.
- [7] Nagaraj D R, Lewellyn M E, Wang S S. New sulfide and precious metals collector: for acid, neutral and mildly alkaline circuits [A]. Forssberg E. *Proceedings of X VI International Mineral Processing Congress* [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1988. 1221-1232.
- [8] Basilio C I. Fundamental Studies of Thionocarbamate Interactions with Sulfide Minerals [D]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1989.
- [9] Mielczarski J A, Yoon R H. Spectroscopic studies of the structure of the adsorption layer of thionocarbamate(2): on the cuprous sulfide [J]. *Langmuir*, 1991, 7(1): 101-108.
- [10] Nagaraj D R, Brinen J S. SIMS and XPS study of the adsorption of sulfide collectors on pyroxene: a case for inadvert metal in activation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 116(3): 241-249.
- [11] 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.
- [12] Fairthorne G, Fornasiero D, Ralston J. Solution properties of thionocarbamate collectors [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1996, 46(1-2): 137-153.
- [13] Shen W Z, Fornasiero D, Ralston J. Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite [J]. *Minerals Engineering*, 1998, 11(2): 145-158.
- [14] Klopman G. Chemical reactivity and paths [J]. *Journal of American chemical Society*, 1968, 90: 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.

(编辑 陈爱华)