

新型二烷基黄原酸酯捕收剂 DIDTC 浮选机理

谭鑫¹, 路亮², 何发钰³, 印万忠¹

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 北京矿冶研究总院 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628; 3. 中国五矿集团总公司, 北京 100010)

摘 要: 合成了一种活性二烷基黄原酸酯捕收剂——S-十二烷基, O-异丙基-黄原酸酯 (DIDTC) 并将其用于浮选分离黄铜矿和黄铁矿。浮选实验结果表明 DIDTC 具有比丁基黄药更好的选择性, 紫外可见光谱证明 DIDTC 对铜离子比铁离子具有更强的吸附性。采用红外光谱和吸附实验研究了 DIDTC 对黄铜矿表面的吸附机理, 实验结果表明在碱性环境中 DIDTC 可能通过其分子中的 S 原子和 O 原子同时与黄铜矿表面的铜原子发生了键合, 并在浓度较高时形成多层吸附。另外, 还采用普遍微扰理论和基于 GGA/PW91 作为交换相关函的密度泛函计算对上述结果进行了捕收剂的构效关系分析。

关 键 词: S-十二烷基, O-异丙基-黄原酸酯 (DIDTC); 铜硫分离; 吸附; 普遍化微扰理论; 构效关系
中图分类号: TD 923 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2015)12-1748-05

Flotation Mechanism of New Dialkyl Dithiocarbonates Collector S-dodecyl O-isopropyl Dithiocarbonate (DIDTC)

TAN Xin¹, LU Liang², HE Fa-yu³, YIN Wan-zhong¹

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, State Key Laboratory of Mineral Processing, Research & Design Institute of Mineral Engineering, Beijing 102628, China; 3. China Minmetals Corporation, Beijing 100010, China. Corresponding author: TAN Xin, E-mail: tanxin0222@hotmail.com)

Abstract: A positive dialkyl dithiocarbonates collector S-dodecyl O-isopropyl dithiocarbonate (DIDTC) was synthesized and used in the flotation separation of chalcopyrite from pyrite. The results of flotation test indicated that DIDTC collector had better selectivity than butyl xanthate. UV-vis spectra demonstrated that DIDTC showed more affinities to Cu^{2+} ions than to Fe^{3+} ions. FTIR spectra and adsorption test were executed to study the adsorption mechanism of DIDTC to chalcopyrite. The results elucidated that DIDTC might bond copper atoms of chalcopyrite surface with its sulfur and oxygen atoms in alkaline environments, and formed a multilayer at high concentration. In addition, the results were analyzed from the structure-activity of collectors by generalized perturbation theory and density functional calculation with GGA/PW91 as exchange correlation functional.

Key words: S-dodecyl O-isopropyl dithiocarbonate (DIDTC); Cu-S separation; adsorption; generalized perturbation theory; structure-activity

黄药是硫化铜矿浮选利用最主要的捕收剂, 其捕收能力强, 操作简单, 被普遍使用。但是黄药存在选择性差、酸性环境易分解、碱耗高及其带来的环境污染、水治理等各种问题, 已经无法满足高效资源利用的需求。与黄药相比, 二烷基黄原酸酯

对硫化铜矿物的捕收剂能力稍弱, 但对黄铁矿等其他硫化矿物却具有更好的选择性, 并且在弱碱性或者中性条件下也能取得较好的铜硫分离效果^[1-3]。近些年来, 人们开始关注双烷基黄原酸酯的应用。但目前有关二烷基黄原酸酯浮选作用机理

收稿日期: 2014-12-19

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2013AA064101)。

作者简介: 谭鑫(1986-), 男, 湖南长沙人, 东北大学博士研究生; 何发钰(1968-), 男, 江西赣州人, 东北大学兼职教授, 博士生导师, 中国五矿集团总公司研究员; 印万忠(1970-), 男, 浙江临安人, 东北大学教授, 博士生导师。

的研究很少,其构效关系的研究也未见报道。

本文对传统黄药进行改性,开发出一种耐酸性、高选择性的新型二烷基黄原酸酯类捕收剂 S-十二烷基, O-异丙基-黄原酸酯(DIDTC),将其用于黄铜矿和黄铁矿的浮选分离,采用紫外可见光谱、红外光谱以及纯矿物吸附实验考察捕收剂的作用机理,最后采用普遍化微扰理论和量子化学计算进行了捕收剂的构效关系研究。

1 实 验

1.1 原料与试剂

二烷基黄原酸酯 DIDTC 自制(>95%);丁基黄药为工业纯(>90%);盐酸、氢氧化钠均为分析纯,所用试剂均为去离子水配制。实验用黄铜矿、黄铁矿购于国家地质博物馆,经破碎、手拣、瓷滚筒干磨后,筛分选取-0.076 mm~+0.038 mm 粒径范围的样品作为浮选试样,-0.005 mm 粒径样品作为吸附试验试样。实验最终所得纯矿物经元素分析表明纯度均大于93%。

1.2 实验方法

1.2.1 紫外可见光谱

采用安捷伦公司 Agilent Cary 60 分光光度计进行。 2×10^{-4} mol/L 的 DIDTC 溶液中,分别加入等体积等浓度的 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 及空白液,检测样品在 250~550 nm 波长范围内的吸光度。

1.2.2 红外光谱

红外光谱检测采用溴化钾压片法在布鲁克公司的 EQUINOX 55 傅里叶变换红外光谱仪上进行。波数为 4 cm^{-1} ,扫描范围 $500 \sim 3\,600 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.3 纯矿物浮选

采用 40 mL XFG5-35 挂槽式浮选机进行,搅拌速度 1 680 r/min。每次取 2.0 g 纯矿样,加入 30 mL 去离子水,加入捕收剂与起泡剂搅拌 3 min,用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值,浮选时间 3 min。

1.2.4 密度泛函计算

用 Material Studio 7.0 软件的 DMol³ 模块对药剂进行量化计算。计算的基本参数为:交换相关泛函为广义梯度函数 GGA 中的 PW91,数值基组设置为 DNP 3.5,核处理为相对效应核势(DSPP),orbital cutoff 精度为 fine。

1.2.5 吸附实验

取 1 g 黄铜矿样品置于震荡瓶中,加入一定量的 DIDTC 溶液,调节 pH 值至 8.5,并用去离子水定容为 100 mL,在 20 ℃ 恒温振荡水浴中持续振荡 10 h,离心分离,取上层清液检测残余浓度,

采用式(1)算得吸附量:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{1\,000m} \quad (1)$$

式中: Q_e 代表 DIDTC 在黄铜矿表面上的平衡吸附量, mol/g; C_0 和 C_e 分别为吸附前后溶液中 DIDTC 的初始浓度和平衡浓度, mol/L; V 为溶液体积 100 mL; m 为黄铜矿纯矿物的质量 1 g。

2 结果与讨论

2.1 纯矿物浮选实验

图 1 显示结果为分别采用 3.125×10^{-5} mol/L 的 DIDTC 和丁基黄药(BX)作为捕收剂,矿浆 pH 条件对黄铜矿和黄铁矿浮选回收率的影响。由图 1 可见, DIDTC 对黄铜矿 pH 值在 4~10 范围内回收率都 >85%。对黄铁矿捕收力则稍差,并随着 pH 值的升高而略有降低。BX 在酸性中不稳定使用范围略窄,但对两种矿物的回收率都 >70%。图 2 所示为捕收剂用量对浮选回收率的影响。随着用量增加两种矿物的浮选回收率升高。采用 DIDTC 浮选黄铜矿时,用量达到 3×10^{-5} mol/L 即可获得较高回收率,而浮选黄铁矿时即使用量超过 5×10^{-5} mol/L,回收率也不超过 60%,证明 DIDTC 对于黄铁矿具有非常好的选择性,可用于黄铜矿与黄铁矿的浮选分离。

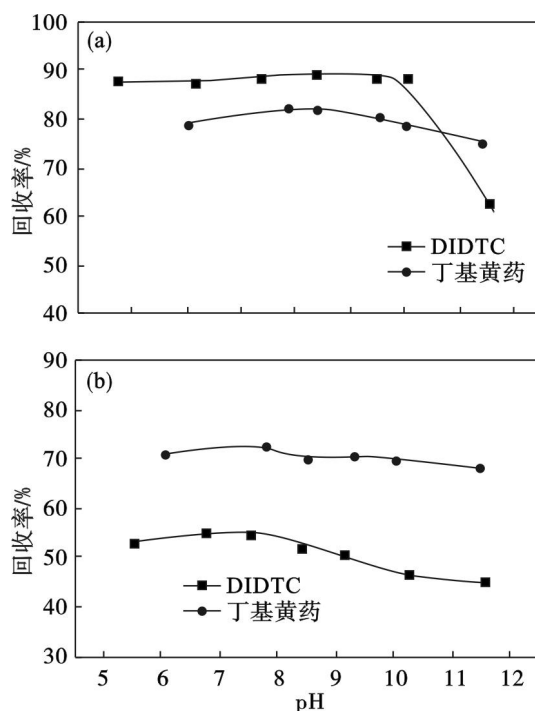


图 1 pH 值对黄铜矿和黄铁矿浮选回收率的影响
Fig. 1 Recovery of chalcopyrite and pyrite as a function of pH value by using DIDTC or BX as a collector

(a)—黄铜矿; (b)—黄铁矿。

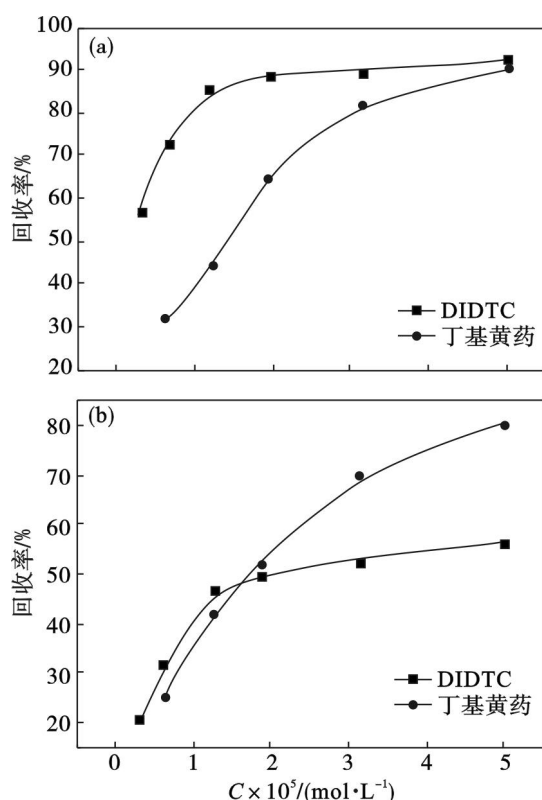


图2 药剂用量对黄铜矿和黄铁矿浮选回收率的影响 (pH=8.5)

Fig. 2 Recovery of chalcopyrite and pyrite as a function of reagent dosage at pH=8.5

(a)—黄铜矿; (b)—黄铁矿.

2.2 DIDTC 与金属离子相互作用的紫外光谱

图3为DIDTC溶液以及DIDTC分别与等体积等浓度的 Cu^{2+} / Fe^{3+} 溶液混合后(反应4 h)样品的紫外可见光谱图. DIDTC与 Cu^{2+} 混合后,在波长275~325 nm的区域内的吸收波长吸光度锐减,证明DIDTC与 Cu^{2+} 发生相互作用.而 Fe^{3+} 溶液混合的样品变化较小,证明DIDTC与 Fe^{3+} 的相互作用较弱.实验结果证明,DIDTC对溶液中的 Cu^{2+} 具有良好的选择性反应,这是该捕收剂具有高效选择性的关键.

2.3 红外吸附光谱

黄铜矿与DIDTC作用后的红外光谱图见图4.在捕收剂谱图中 2900 cm^{-1} 附近是烃基中C—H伸缩振动峰, $1222 \sim 1229 \text{ cm}^{-1}$ 和 1142 cm^{-1} 范围的吸收带分别归属于O—C—S的不对称和对称伸缩振动^[4]. 1045 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1} 的强烈吸收峰归属于C=S基团的不对称伸缩振动^[5],是烷基黄原酸酯ROCS—类化合物的特征吸收峰^[6].

黄铜矿与DIDTC作用后的谱图发生明显变化,图中 3368 cm^{-1} 附近的强烈吸收带是游离羟基伸缩振动引起的; 2936 和 2883 cm^{-1} 处为烃基C—H伸缩振动吸收峰,O—C=S基团与C—O键的

混合振动吸收峰出现在 1044 , 1111 ^[5]以及 1213 cm^{-1} .谱图中—O—C=S的显著峰位移和 675 cm^{-1} 附近新出现的C—S键伸缩振动吸收峰证明了捕收剂分子的C=S发生变化,生成了C—S键.这表明捕收剂通过—C=S基团中的硫原子与黄铜矿发生作用^[7].此外,DIDTC中C—O伸缩振动在 1222 和 1229 cm^{-1} 附近的强烈吸收峰在吸附后发生明显弱化,并向低频 1213 cm^{-1} 移动,表明DIDTC分子中的O原子可能同样与黄铜矿表面键合,导致C—O键电子密度降低.

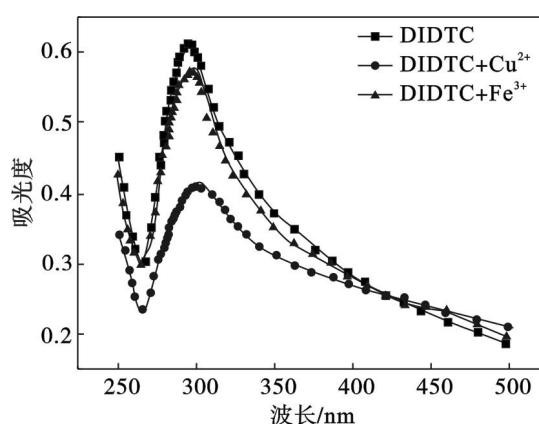


图3 DIDTC 分别与 Cu^{2+} / Fe^{3+} 作用的紫外可见光谱

Fig. 3 UV-vis spectra of DIDTC in the presence of Cu^{2+} / Fe^{3+}

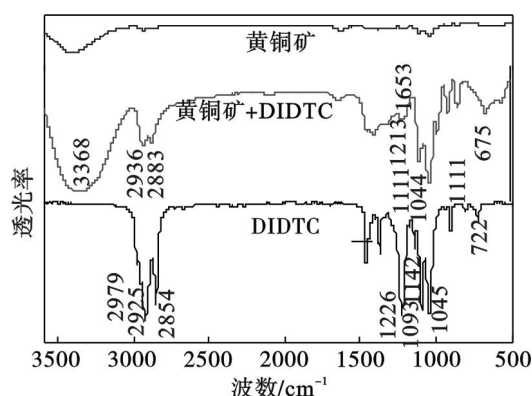


图4 捕收剂DIDTC与黄铜矿作用的红外光谱图

Fig. 4 The FTIR spectra of DIDTC adsorption on chalcopyrite

DIDTC中C=S上的S原子具有较多的负电荷,其能够与黄铜矿表面铜原子发生键合形成Cu—S σ 键,该S原子由于贡献了部分孤对电子而对暂时带正电,与此同时,Cu原子贡献部分轨道电子给S原子形成反馈键,导致S原子又获得电子再显负电.由于—O—C(=S)—S—基团中的O原子比另一S原子电负性更强,导致其更容

易获得 S 原子上的转移电子而显负电,该 O 原子能够通过给电子与铜原子发生键合^[8]. DIDTC 与黄铜矿的可能吸附模型见图 5.

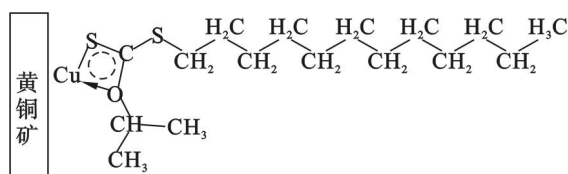


图 5 DIDTC 与黄铜矿的可能吸附构型
Fig. 5 The possible bonding configuration

2.4 热力学吸附实验

在 20 ℃, pH = 8.5 的条件下,初始浓度对吸附量的影响见图 6. 由图可知,在 8×10^{-4} mol/L 范围内,吸附量随着初始浓度增大而增大,实验中发现,当初始浓度 $< 1 \times 10^{-5}$ mol/L,残余溶液中很难检测到 DIDTC 的存在,证明 DIDTC 对黄铜矿具有良好的吸附性.

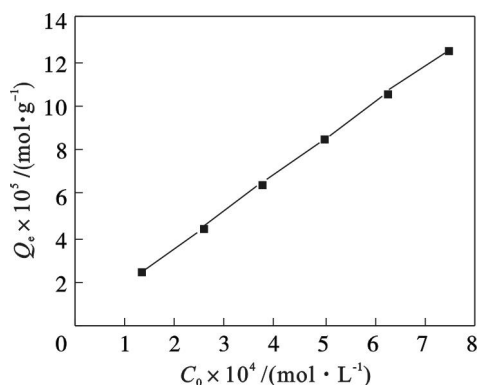


图 6 浓度对 DIDTC 在黄铜矿表面吸附量的影响
Fig. 6 The effect of concentration on adsorption amount

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型对 DIDTC 吸附黄铜矿表面平衡数据进行拟合,结果分别见图 7 和图 8. 拟合曲线所得的吸附常数及回归相关系数见表 1. Freundlich 等温吸附模型的

相关系数为 0.994 6,而 Langmuir 模型的相关系数仅为 0.851 7,这说明前者更适用于描述该体系的吸附特性. 表中 Freundlich 等温模型拟合所得 K_F 值大于 0,表明 DIDTC 对黄铜矿表面具有良好的吸附性; $n > 1$,为优惠型吸附. Freundlich 模型的良好相关性证明, DIDTC 在浓度较高时,对黄铜矿表面形成了多层吸附.

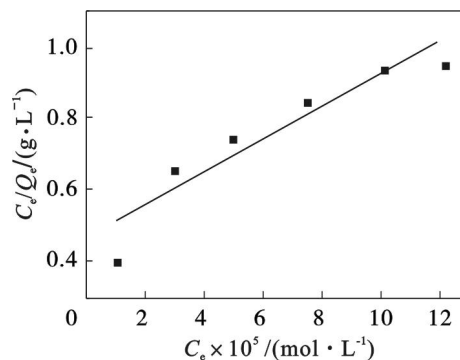


图 7 Langmuir 吸附等温线
Fig. 7 The Langmuir fitting curve

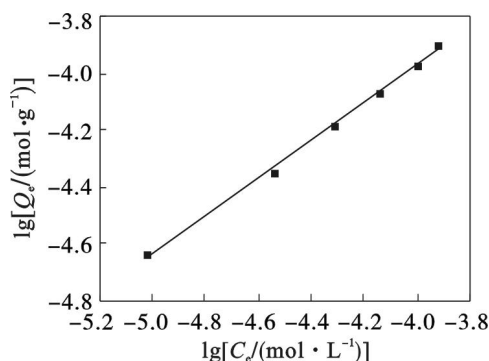


图 8 Freundlich 吸附等温线
Fig. 8 The Freundlich fitting curve

2.5 构效关系研究

采用密度泛函的第一性原理方法对 DIDTC 和丁基黄药离子进行了结构优化和量子化学性能计算. DIDTC 分子以及丁基黄药离子部分原子的 Mulliken 电荷值,最高占据轨道 (HOMO) 以及最低未占据轨道 (LUMO) 的特征值见表 2.

表 1 DIDTC 在黄铜矿表面吸附的 Langmuir 常数和 Freundlich 常数 (293K)

Table 1 Langmuir and Freundlich constants of DIDTC adsorption on chalcopyrite at 293K

T/K	Freundlich			Langmuir		
	K_F	n	R^2	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$Q_m / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
293	0.0466	1.514	0.9946	9.915×10^3	21.61×10^{-5}	0.8517

表 2 DIDTC 以及 BX 离子的前线轨道特征值及部分原子的 Mulliken 电荷

Table 2 Frontier orbital eigenvalues and some selected Mulliken charges of DIDTC and BX ions

捕收剂	前线轨道特征值/a. u.			部分原子 Mulliken 电荷布局	
	HOMO	LUMO			
DIDTC	-0.192767	-0.071527	¹ S -0.142; ² C 0.431; ³ S -0.424; ⁴ O -0.381; ⁵ C -0.112		
BX 离子	0.018463	0.116191	¹ S -0.623; ² C 0.437; ³ S -0.603; ⁴ O -0.416		

表 2 中, BX 离子两个 S 原子所带电荷分别为 -0.623 和 -0.603 , 而 DIDTC 则分别为 -0.142 和 -0.424 . 根据普遍微扰理论^[9], BX 离子比 DIDTC 具有更多的负电荷和更强的给电子能力, 其与硫化矿物反应的静电作用和正配键共价作用都显著大于 DIDTC, 因此, BX 非常容易与硫化矿中的金属原子发生反应, 其捕收能力比 DIDTC 要强, 这与实际浮选实验相符.

而对于中性油捕收剂 DIDTC, 其与硫化矿的反应是前线轨道控制反应, 考察正配键、反馈键共价作用对评价其浮选性能具有重要意义. 从表 2 可看出, BX 离子的 HOMO 值远远大于 DIDTC 的 HOMO 值. 捕收剂 HOMO 能量越高意味着分子更容易贡献其电子给矿物表面金属原子的未占据轨道, 形成正配键共价作用. 因此, BX 离子更容易与矿物表面金属原子发生反应. 捕收剂 LUMO 能量越低, 更容易接受来自矿物的供电子形成反馈键, 这对于硫化矿的浮选分离具有重要意义. 计算结果表明 DIDTC 中的 LUMO 值远小于 BX 离子, 其相对容易与金属原子形成反馈键共价键.

因而, 以 DIDTC 作为捕收剂浮选黄铜矿和黄铁矿是不一样的. 在黄铜矿表面的铜原子电子组态为 $(t_{2g})^6(e_g)^3\text{Cu(II)}$ 或 $t^6e^4\text{Cu(I)}$, 其接受电子能力强, d 轨道电子对反馈电子能力也强. 而黄铁矿表面铁的电子组态为 $(t_{2g})^3(e_g^a)^2\text{Fe(III)}$ 或 $(t_{2g})^6\text{Fe(II)}$, 其接受电子能力强, 但反馈 d 轨道电子对的能力弱^[10]. 并且黄铜矿的能隙为 0.6 eV 比黄铁矿的能隙 0.9 eV 要小, 反馈时需克服的能垒也较小, 因而 DIDTC 容易与黄铜矿表面的铜原子形成反馈键, 而不易与黄铁矿表面铁原子形成反馈共价键, 其对黄铜矿有更强的捕收力, 因而在黄铜矿与黄铁矿的浮选分离中表现出良好的选择性. 该理论计算结果与实际相吻合.

3 结 论

1) 新型二烷基黄原酸酯 DIDTC 是一种新型高选择性的硫化铜矿捕收剂, 相比丁基黄药其能在较低的碱性条件下实现铜硫分离. DIDTC 与金属离子作用的紫外光谱证明 DIDTC 与 Cu^{2+} 发生了明显作用, 而与 Fe^{3+} 的作用并不明显.

2) DIDTC 在碱性环境中通过 $\text{C}=\text{S}$ 基团中

的 S 及 O 原子与黄铜矿表面发生化学吸附. DIDTC 与黄铜矿表面的吸附特性符合 Freundlich 吸附模型, DIDTC 在黄铜矿表面形成多层吸附.

3) 量化计算表明, 丁基黄药对硫化矿捕收力强, 但选择性差; 而 DIDTC 分子 LUMO 能量低, 硫原子给电子能力强, 容易与铜原子形成正配键与反馈键的共价作用, 但不容易与黄铁矿中铁原子形成反馈键, 因而对黄铜矿的捕收能力比黄铁矿强, 具有良好选择性, 能较好地实现铜硫分离.

参考文献:

- [1] Harris G H, Ackerman P K, Aplan F F. Process for the recovery of non-ferrous metal sulfides: US Patent 4793852 [P]. 1988-12-27.
- [2] Mainza A N, Simukanga S, Witika K. Evaluating the performance of new collectors on feed to Nkana concentrator's flotation circuit [J]. *Minerals Engineering*, 1998, 12(5): 571-577.
- [3] Mainza A N, Simukanga S, Witikal K. Effect of different collector dose rates on cobalt segregation [J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(9): 1033-1040.
- [4] Leppinen J O. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1990, 30(3/4): 245-263.
- [5] Cases J M, De Donato P. FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: Galena [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1991, 33(1/2/3/4): 49-65.
- [6] Rao C N, Venkataraghavan R, Kasturi T R. Contribution to the infrared spectra of organosulphur compounds [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1964, 42(1): 36-42.
- [7] Leppinen J O, Basilio C I, Yoon R H. FTIR study of thionocarbamate adsorption on sulfide minerals [J]. *Colloids and Surfaces*, 1988, 32(6): 113-125.
- [8] Fairthorne G, Fornasiero D, Ralston J. Formation of a copper-butyl ethoxycarbonyl thiourea complex [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 346(2): 237-248.
- [9] Klopman G. Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1968, 90(2): 223-234.
- [10] 刘广义, 钟宏, 戴塔根, 等. 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, et al. Flotation separation of Cu/Fe sulfide minerals by ethoxycarbonyl thiourea under middle alkaline conditions [J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(2): 389-396.)