芳香基黄原酸盐的合成及其对黄铜矿的浮选性能

钟宏*,曾强,王帅

中南大学 化学化工学院,湖南 长沙 410083

中图分类号:TD923⁺.1;TD952.1 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2020)02-0017-06 DOI:10.13779/j. cnki. issn1001-0076.2020.03.001

摘要 以苯甲醇、对甲基苯酚、二硫化碳和氢氧化钾为原料合成两种互为同分异构体的芳香基黄原酸盐——苯甲基黄原酸钾 (BzX)和对甲基苯基黄原酸钾 (MPX),并对其进行了结构表征。结果表明,二硫化碳与苯甲醇或对甲基苯酚优化的摩尔比为 4:1,MPX 优化的反应温度为 30 ℃时,BzX 优化的反应温度为 25 ℃。采用单矿物浮选试验考查了两种药剂对黄铜矿的浮选 性能,结果表明,BzX 的浮选性能优于 MPX。采用 DFT 计算和红外光谱分析考察了药剂在黄铜矿表面的吸附机理,证实了两种药剂在黄铜矿表面的吸附以化学吸附为主。

关键词 芳香基黄原酸盐;同分异构体;浮选;黄铜矿;DFT 计算

引言

黄原酸盐俗称黄药,它具有合成过程简单、捕收能 力强和矿石普适性强的特点,自从1925年 Keller 发现 黄药可作为硫化矿捕收剂以来,黄药在硫化矿捕收剂 方面一直占主导地位^[1-5]。随着高品位、易选矿石的 不断开采,选矿难度也日益增加,设计和研究更高效的 硫化矿捕收剂是提高矿石综合利用率的关键^[6-8]。对 于黄药的研究,一般脂肪烃基黄药研究较多,芳香基黄 药研究较少^[9]。韩巧凤等^[10]对黄原酸盐的萃取性能 进行研究,结果发现芳香族黄原酸盐对贵金属钯的萃 取能力明显优于脂肪族黄原酸盐。李西山等^[11]利用 同分异构化学原理研究浮选药剂 Y-89 的同分异构体 甲基异戊基黄药,它们的浮选性能相似,证明用同分异 构的观念寻找新浮选药剂是可行的。从同分异构角度 来看,正丁基黄药的捕收能力小于异丁基黄药,而正戊 基黄药捕收能力大于异戊基黄药^[12]。对于苯环上异 构的黄药,研究报道则比较少。

本文以苯甲醇、对甲基苯酚、二硫化碳和氢氧化钾 为原料,采用溶剂法合成两种互为同分异构体的芳香 基黄原酸盐,通过红外、核磁对其结构进行表征,同时 进行黄铜矿与黄铁矿单矿物浮选试验,对其浮选性能 进行比较,最后采用红外光谱分析研究两种捕收剂在 黄铜矿矿表面的吸附机理。

1 试验

1.1 试验矿样、试剂、主要仪器

1.1.1 试剂

苯甲醇来自国药集团化学试剂有限公司,二硫化 碳来自于天津市科密欧化学试剂有限公司,对甲基苯 酚、氢氧化钾、盐酸、氢氧化钠、甲基异丁基甲醇(MI-BC)来自上海阿拉丁有限公司,纯度为分析纯,试验室 用水为蒸馏水。

1.1.2 仪器设备

试验仪器主要包括傅里叶变换红外光谱仪(FTIR - 6700 赛默飞世尔科技公司生产,美国),X-射线衍射仪(XRD),挂槽浮选机(XFG-35,吉林省探矿机械 厂生产,中国)。

1.1.3 矿样

试验所用黄铜矿单矿物来自德兴铜矿,黄铁矿单 矿物来自北京地质博物馆。对单矿物进行破碎,研磨, 筛分,选择粒度为0.037~0.074 mm的矿石进行浮选 试验,粒度小于0.037 mm的矿石用于红外光谱分析等 测试。黄铜矿和黄铁矿的 XRD 图谱、元素分析结果分

基金项目:国家高技术研究发展计划(2013AA064101)

收稿日期:2019-11-23

别见图1和表1。





表1 黄铜矿与黄铁矿中主要元素含量

Table 1 Element contents of chalcopyrite and pyrite

Flomenta	Contents (%)		
Elements	Chalcopyrite	Pyrite	
Cu	32.59	0.0917	
Fe	27.84	48.70	
S	29.23	47.27	
Zn	0.103	0.122	
Si	1.11	1.34	
Al	0.213	0.235	

1.2 试验方法

1.2.1 芳香基黄原酸盐的合成

以超过反应所需用量的反应物之一二硫化碳为溶剂,采用溶剂法合成芳香基黄原酸盐^[13-15]。两种黄原酸盐的合成方程式见图2。向三口烧瓶中加入10.92g 苯甲醇或对甲基苯酚,24.56 mL 二硫化碳,分三次加入6.05g氢氧化钾,在25℃下反应3h,将反应得到的 混合物进行旋转蒸发大约30 min,得到粗产品。通过 重结晶^[16]提纯,得到苯甲基黄原酸钾(BzX)和对甲基 苯基黄原酸钾(MPX)。



图 2 BzX 和 MPX 的合成反应方程式 Fig. 2 Synthesis route of BzX and MPX

1.2.2 黄原酸盐的检测

按照有色金属行业标准《黄药化学分析方法乙酸 铅滴定法测定黄原酸盐含量》(YS/T271.1-1994),采 用滴定法测定黄原酸盐的含量。

用带盖的称量瓶称取 5.00 g 黄原酸盐样品于 50

mL小烧杯中,加水溶解,移入250 mL容量瓶,摇匀。 取出5 mL于250 mL锥形瓶,加入2滴亚硝基铁氰化 钠指示剂溶液(0.2%),如果试样中含碱金属硫化物 等杂质,溶液呈蓝紫色,此时逐滴加入铁氰化钾溶液 (0.1%),并不断摇动锥形瓶,直至试样溶液的蓝紫色 消失,再加过量1滴,以确保氧化完全。然后,往锥形 瓶中加入蒸馏水,在不断摇动下用乙酸铅标准溶液 (0.012 5 mol/L)滴定,接近终点时加入1~2 mL玫瑰 红酸钠指示剂溶液(0.1%),继续滴定至肉红色出现 为终点。

按公式(1)计算黄原酸盐的百分含量:

式中:P 为黄原酸盐的百分含量;V 为滴定时消耗 的乙酸铅溶液体积,mL; $C_{Z \otimes M}$ 为乙酸铅标准溶液的浓 度,mol/L;M 为黄原酸盐的摩尔质量。

按公式(2)计算黄原酸盐的收率:

$$\psi \bar{\varphi} = \frac{m_{g}}{m_{\mu}} \times P \times 100\%$$
 (2)

式中:m_实为实际得到的黄原酸盐质量,g;m_理为黄原酸盐的理论质量,g。

1.2.3 浮选试验

在 XFG - 35 型挂槽式浮选机进行浮选试验,调节 主轴转速为1 650 r/min,称取2.0g单矿物置于浮选槽 中,用量筒量取 30 mL 蒸馏水加入,开始搅拌1 min,加 入一定质量浓度的稀盐酸或氢氧化钠溶液调节矿浆至 所需 pH 值,搅拌2 min,再加入捕收剂搅拌2 min,最后 加入起泡剂 MIBC 搅拌1 min,浮选5 min,将精矿和尾 矿分别过滤,烘干,称量,计算回收率。

1.2.4 红外光谱分析

在玛瑙研钵中将矿样研磨至5μm以下,将0.5g 黄铜矿和30mL蒸馏水或浓度为2.0×10⁻⁴mol/L的 捕收剂溶液加入到100mL锥形瓶中,在25℃下用磁 力搅拌器搅拌30min,过滤,将矿样用蒸馏水洗涤3 次,在50℃下真空干燥24h,用KBr压片法测量波数 为500~4000 cm⁻¹范围内矿样的红外光谱。

1.2.5 DFT 计算

采用 Gaussian 09 软件进行量子化学计算计算,计 算方法选用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法,基组 选择 6-311G(d,p)^[17-20]。

2 结果与讨论

2.1 芳香基黄原酸盐的合成工艺

2.1.1 二硫化碳用量对收率的影响

在反应温度为25℃、反应时间为3.5h的条件下,

加入 0.1 mol 的 KOH, 二硫化碳作溶剂, 考查溶剂与醇 或酚的摩尔比 n(CS₂):n(醇或酚)对产物收率的影 响。由图 3 可知, 两种黄原酸盐的收率随着溶剂用量 的增大而增大, 当溶剂与醇或酚的摩尔比达到 4:1 时, 收率增长不明显, 溶剂与醇或酚的最佳摩尔比为 4:1, 且此时 BzX 的收率高于 MPX。由于黄药的合成 反应是放热反应, 增大溶剂的用量可以更好地转移反 应热, 防止局部温度过高, 有效避免了副反应的发生。 同时二硫化碳作为反应物, 增大反应物浓度使得反应 更加充分, 增加产物的收率。



图 3 二硫化碳用量对 BzX 和 MPX 收率的影响 Fig. 3 Effect of carbon disulfide dosage on the recovery of BzX and MPX

2.1.2 反应温度对收率的影响

在溶剂与醇或酚的摩尔比为4:1、反应时间为 3.5 h的条件下,加入0.1 mol的KOH,二硫化碳作溶 剂,考查反应温度对产物收率的影响,由图4可知,BzX 和的MPX合成的最佳反应温度分别为25和30℃。 当温度为10℃时,由于部分对甲基苯酚结晶,导致收 率较低,随着反应温度上升,收率不断增加。但当反应 温度超过30℃时,产物收率下降。由于反应为放热反 应,随着温度升高,副反应发生的几率也变大。同时, 作为溶剂的二硫化碳的沸点只有47℃,温度过高导致 二硫化碳气化损失,从而使产物的收率下降。





2.2 捕收剂结构表征

2.2.1 核磁共振分析

图 5 (a) 和图 5 (b) 分别为 BzX 和 MPX 的 1H NMR 谱。图 5 (a) 中各质子化学位移及归属如下:4.70 ppm 为氘水的溶剂峰,7.42 ppm 的峰归属苯环上的 H, 5.48 ppm 的峰归属与苯环相连的—CH₂ 的 H。图 5 (b) 中 6.5~7 ppm 的峰归属于苯环上的 H,2.14 ppm 的峰归属于苯环上对位的 – CH₄。



图 5 BzX(a)与 MPX(b)的核磁氢谱图 Fig. 5 1HNMR spectra of BzX (a) and MPX (b)

2.2.2 红外光谱分析

图 6 中(a)为 BzX 的红外谱图,其中 1 051 cm⁻¹和 906 cm⁻¹处的吸收峰分别归属 C = S 和 C—S 的振动 峰,699 cm⁻¹和 755 cm⁻¹处吸收峰为苯环单取代振动 峰,1 620 cm⁻¹以及 3 031 cm⁻¹的吸收峰分别归属于苯 环上不饱和 C = C 振动峰和不饱和 C—H 伸缩振动峰, 1 450 cm⁻¹和 1 346 cm⁻¹处的吸收峰归属于—CH₂ 中 的 C—H 伸缩振动峰。图 6 中(b)为 MPX 红外谱图, 其中 1 039 cm⁻¹和 925 cm⁻¹处的吸收峰分别归属 C = S 和 C—S 的振动峰,834 cm⁻¹处的吸收峰归属于苯环对 位取代的振动峰,1 604 cm⁻¹处以及 3 014 cm⁻¹的吸收 峰分别归属于苯环上不饱和C = C振动峰和不饱和



图 6 BzX(a)与 MPX(b)的红外光谱图 Fig. 6 FTIR spectra of BzX(a) and MPX(b)

C—H 伸缩振动峰,1 500 cm⁻¹和1 378 cm⁻¹处的吸收 峰归属于—CH₂ 中的 C—H 伸缩振动峰。

2.3 芳香基黄原酸盐对单矿物的浮选性能比较

2.3.1 矿浆 pH 的影响

使用 BzX 和 MPX 作为捕收剂,用量为 8 × 10⁻⁵ mol/L;MIBC 为起泡剂,用量为 7.5 mg/L,考查矿浆 pH 对单矿物回收率的影响。由图 7 可知,两种黄原酸盐 对黄铜矿的浮选回收率随着 pH 先增大后减小,但整 体变化幅度不大,两种药剂都在矿浆 pH 等于 8 时对黄铜矿的回收率达到最大,并且使用 BzX 作为捕收剂的 浮选回收率为 84.58 % 要大于 MPX 的 75.26 %,而两 种药剂对黄铁矿的浮选回收率随着 pH 的增大而减 小,且变化较大。在酸性条件下,黄铁矿的回收率均在 60% 以上,随着 pH 值的升高,黄铁矿回收率下降明 显,同时使用 BzX 作为捕收剂的浮选回收率要略大于 MPX。

2.3.2 捕收剂用量的影响

固定矿浆 pH 为 8, MIBC 为起泡剂, 用量为 7.5 mg/L,考查捕收剂用量对单矿物浮选回收率的影响, 结果如图 8 所示,随着捕收剂用量的增加,黄铜矿的回 收率也在不断增加,但当用量到 8 × 10⁻⁵ mol/L,矿物 回收率的增加幅度就不大。由图 7 和图 8 知,作为黄 铜矿和黄铁矿的捕收剂,BzX 的捕收性能优于 MPX。



图 7 矿浆 pH 值对捕收剂浮选黄铜矿(a)和黄铁矿(b)的影响 Fig. 7 Recovery of chalcopyrite (a) and pyrite (b) as function of pH



影响 Fig. 8 Recovery of chalcopyrite (a) and pyrite (b) as function of reagent dosage

2.4 芳香基黄原酸盐在矿物表面吸附机理研究

由图 9 可以看出,黄铜矿被两种黄原酸盐作用后都出现了新的吸收峰,两种药剂都在 873 cm⁻¹和1 418 cm⁻¹处出现吸收峰,可能黄铜矿表面的铜离子与黄原酸盐分子作用形成的新的物质的吸收峰,2 920 cm⁻¹附近出现新的 – CH₃ 吸收峰,2 861 cm⁻¹附近出现新的 – CH₂吸收峰,说明两种黄原酸盐都在黄铜矿表面发生化学吸附。

图 10 中 c 曲线为黄铁矿的红外谱图, a 曲线为 BzX 与黄铁矿作用后的红外谱图, b 曲线为 MPX 与黄 铁矿作用后的红外谱图。图中 3 448 cm⁻¹和 1 632 cm⁻¹处为水峰, 由于矿物表面吸水导致, 1 428 cm⁻¹和 1 093 cm⁻¹为黄铁矿的特征峰。黄铁矿在与 BzX 作用 后,出现了 2 923 cm⁻¹的 – CH₃ 伸缩振动峰以及 759 cm⁻¹和 657 cm⁻¹处的 BzX 的特征峰, 黄铁矿在与 MPX 作用后,出现了 2 913 cm⁻¹的 – CH₃ 伸缩振动峰以及 1 203 cm⁻¹和 1 148 cm⁻¹处的 MPX 的特征峰, 据此认 为两种药剂在黄铁矿表面发生了化学吸附。



图 9 黄铜矿(c)及其与 BzX(a)和 MPX(b)作用后的红外光 谱

Fig. 9 FTIR spectra of chalcopyrite before and after interaction with two reagents: (a) chalcopyrite treated by BzX; (b) chalcopyrite treated by MPX; (c) chalcopyrite



图 10 黄铁矿(c)及其与 BzX(a)和 MPX(b)作用后的红外 光谱

Fig. 10 FTIR spectra of pyrite before and after interaction with two reagents: (a) pyrite treated by BzX; (b) pyrite treated by MPX; (c) pyrite

2.5 DFT 计算

在 DFT/B3LYP6-311G(d)水平下模拟的分子的 最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)分 子轨道图如图 11 所示,量子化学计算结果见表 2。一 般认为,硫化矿浮选是由捕收剂的 HOMO 提供电子转 移到硫化矿的 LUMO 上。若捕收剂的最高占据分子轨 道能量(EHOMO)越大,则其越容易失去电子,反应活 性越强,故可由 EHOMO 判断捕收剂分子的浮选活性 强弱^[21-24]。由表 2 可知 BzX 的 EHOMO 值大于 MPX, 即 BzX 的浮选活性大于 MPX,与浮选结果相一致。



图 11 在 DFT/B3LYP6 - 311G(d)水平下捕收剂的 HOMO 和 LUMO

Fig. 11 HOMO and LUMO of collectors at DFT/B3LYP6 – 311G (d) level

表2 在 DFT/B3LYP6-311G(d)水平下捕收剂的前线轨道 能量

Table 2 The frontier orbital eigenvalues of collectors at B3LYP/6-311 + G(d) level

Reagent	EHOMO	ELUMO	EHOMO-ELUMO
BzX	-0.24626	-0.06518	-0.18108
MPX	-0.24895	-0.07044	-0.17851

3 结论

(1)以苯甲醇或对甲基苯酚、二硫化碳、氢氧化钾 为原料合成了两种互为同分异构体的芳香基黄原酸 盐,并优化了合成工艺参数,优化的二硫化碳与苯甲醇 或对甲基苯酚摩尔比为1:4,MPX 和 BzX 优化的反应 温度分别为30 和25 ℃,此时它们的收率最高。

(2)通过单矿物浮选试验得出,两种芳香基黄原酸盐对于黄铜矿的优化浮选条件为 pH = 8, BzX 和 MPX 捕收剂对黄铜矿的回收率分别为 84.58% 和 75.46%。

(3)红外光谱结果表明,两种黄原酸盐与黄铜矿 作用后形成新的吸收峰,说明两种芳香基黄原酸盐在 黄铜矿表面的吸附方式以化学吸附为主。

参考文献:

- [1] 朱一民,周菁.2017 年浮选药剂的进展[J]. 矿产综合利用,2018(3): 1-10.
- [2] 梁爽,路亮,吴桂叶.硫化矿捕收剂的研究进展[J].中国矿业,2018, 27(S2):156-158.
- [3] Sha Liang, Xueyi Guo, Ningchuan Feng. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(1): 425 - 429.
- [4] 罗忠岩.浮选药剂的国内外研究综述[J]. 当代化工研究,2018(11): 54-55.
- [5] Priyanka Dhar, Maria Thornhill, Hanumantha Rao Kota. Comparison of single and mixed reagent systems for flotation of copper sulphides from Nussir ore[J]. Minerals Engineering, 2019, 142: 105930.
- [6] 谢杰,胡春梅.国内外硫化铜镍矿选矿现状及未来发展方向[J].矿 产保护与利用,2018(5):143-150.
- [7] Liuyin Xia, Brian Hart, Faïçal Larachi. Galvanic interaction of pyrite with Cu activated sphalerite and its effect on xanthate adsorption[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019, 97(10): 2671 – 2677.
- [8] 王浩林,王礼平,王强强,等.硫化铜矿石选矿技术进展[J].金属矿山,2017(11):116-121.
- [9] Shaojun Bai, Chunlong Li, Xianyu Fu. Promoting sulfidation of smithsonite by zinc sulfide species increase with addition of ammonium chloride and its effect on flotation performance[J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 190 – 199.
- [10] 韩巧凤,番寿龙,杨绪杰,等.芳香族黄原酸盐的合成及萃取性能研究[J].江苏化工,2002(3):33-34.
- [11] 李西山,朱一民.利用同分异构化学原理研究浮选药剂 Y-89 的同 分异构体甲基异戊基黄药[J]. 湖南有色金属,2010(2):24-26.
- [12] P. K. Ackerman, G. H. Harris, R. R. Klimpel, et al. Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite, III. Effect of xanthate chain length and branching [J]. International Journal of Mineral Processing, 1987, 21(1-2): 141-156.
- [13] Mohamed El Khames Saad, Nejmeddine Rabaaoui, Elimame Elaloui, et al. Mineralization of p – methylphenol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron – doped diamond electrode [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 171: 157 – 163.
- [14] 马鑫, 王帅, 钟宏. 苄基三硫代碳酸钠的合成及其对黄铜矿的浮选性 能[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(5): 1067-1075.
- [15] Xin Ma, Shuai Wang, Hong Zhong. Effective production of sodium isobutyl xanthate using carbon disulfide as a solvent: Reaction kinetics, calorimetry and scale - up[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 200: 444-453.
- [16] 苏大伟,孙中溪,刘园园,等.不同链长黄原酸钾的制备和提纯[J].济南大学学报(自然科学版),2009,23(1):22-25.
- [17] E. I. Finkelshtein, R. S. Shamsiev. Spectral and structural properties of carotenoids - DFT and thermochemical calculations [J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1197: 583-593.
- [18] 孙伟,杨帆,胡岳华,等. 前线轨道在黄铜矿捕收剂开发中的应用 [J]. 中国有色金属学报,2009,19(8):1524-1532.
- [19] 王瑜,刘建,曾勇,等.量子化学计算在硫化铅锌矿浮选机理中的研 究进展[J].矿产保护与利用,2018(3):37-42,48.
- [20] A. Sarvaramini, F. Larachi, B. Hart. Collector attachment to lead activated sphalerite – experiments and DFT study on pH and solvent effects[J]. Applied Surface Science, 2016, 367: 459 – 472.
- [21] 曹飞,孙传尧,王化军,等. 烃基结构对黄药捕收剂浮选性能的影响 [J]. 北京科技大学学报,2014,36(12):1589-1594.
- [22] 陈建华. 浮选捕收剂的结构及其作用机理研究[J]. 矿产保护与利用,2017(4):98-106.

· 22 ·

[24] Ilaria Ciofini, Claude A. Daul. DFT calculations of molecular magnetic properties of coordination compounds [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2003, 238 - 239:187 - 209.

Synthesis of Two Aromatic Xanthates and Their Flotation Properties on Chalcopyrite

ZHONG Hong, ZENG Qiang, WANG Shuai

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: Potassium benzyl xanthate (BzX) and potassium 4 – methylphenyl xanthate(MPX), which are isomers of each other, were synthesized via the reaction of benzyl alcohol or p – methylphenol, carbon disulfide, and potassium hydroxide, and characterized by a variety of techniques. The results showed that the optimal molar ratio of carbon disulfide to benzyl alcohol or p – methylphenol was 4 : 1 and the optimal synthesis temperature for BzX was 30 °C, and the optimal synthesis temperature for BzX was 25 °C. The flotation performance and adsorption mechanism of BzX, MPX on the chalcopyrite were investigated. Flotation results and DFT theoretical calculations indicated that BzX exhibited better collecting performance compared with MPX. The adsorption mechanism of agents on the chalcopyrite surface was investigated by DFT calculation and infrared spectrum analysis. The results showed that the adsorption of the two collectors on the malachite surface was mainly chemical adsorption.

Key words: aromatic xanthate; isomers; flotation; chalcopyrite; DFT calculation

引用格式:钟宏,曾强,王帅. 芳香基黄原酸盐的合成及其对黄铜矿的浮选性能[J]. 矿产保护与利用,2020,40(2):17-22. Zhong H, Zeng Q and Wang S. Synthesis of two aromatic xanthates and their flotation properties on chalcopyrite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 17-22.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net

E - mail:kcbh@ chinajournal. net. cn

^[23] E. Frimpong, A. Skelton, B. Honarparvar. DFT study of the interaction between DOTA chelator and competitive alkali metal ions[J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2017,76: 70 - 76.