第 28 卷第 5 期 中国有色金属学报 2018 年 5 月
Volume 28 Number 5 The Chinese Journal of Nonferrous Metals May 2018
DOI：10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.05.24

苄基三硫代碳酸钠的合成及其对黄铜矿的浮选性能

马 鑫，王 帅，钟 宏

(中南大学 化学化工学院，长沙 410083)

摘 要：以异丙基钠黄药、苄基氯、乙胺、二硫化碳和氢氧化钠为原料合成苄基三硫代碳酸钠(BTTC)和乙硫氨酯(IPETC)捕收剂，对 BTTC 进行结构表征，考察 BTTC 对黄铜矿的浮选性能及其在黄铜矿表面的吸附机理。结果表明：在三硫代碳酸盐分子中引入第 3 个硫原子有利于增强捕收剂的捕收能力，BTTC 对黄铜矿的捕收性能优于异丁基钠黄药(SIBX)和苄基钠黄药(BzX)。红外光谱、X 射线光电子能谱(XPS)分析以及密度泛函理论(DFT)计算表明，BTTC 分子中的硫原子与矿物表面的金属 Cu 作用，形成 BTTC-Cu 的表面络合物，从而以化学方式吸附在黄铜矿的表面。

关键词：苄基三硫代碳酸钠；黄铜矿；浮选；DFT 计算

文章编号：1004-0609(2018)-05-1067-09 **中图分类号**：TQ 227；TD 952 **文献标志码**：A

三硫代碳酸盐及其衍生物(TTC)是一类重要的化工原料及有机化工中间体，结构通式为 R—S—C(═S)—S—Me(R′)。TTC 具有较强的金属螯合性能和生物活性，应用非常广泛。在矿物加工领域，TTC 与大部分重金属离子能形成螯合物，常用来分离和富集有价金属[1−3]。在材料科学领域，TTC 作为一类特殊的链转移剂，广泛应用于调控各类单体的可逆加成−断裂链转移自由基聚合，制备不同结构的功能性聚合物[4−5]。在水处理领域，TTC 作为沉淀剂应用于重金属废水的处理，它和重金属螯合生成的沉淀物相对分子质量和密度大、沉降速度快，易于过滤分离[6]。此外，TTC 还用作杀虫剂、天然乳胶硫化促进剂、润滑油添加剂、抗癌药物[7−8]等。

TTC 是一类重要的巯基捕收剂，它可以看作是硫原子取代黄药分子中的氧原子的衍生物。研究发现，TTC 氧化生成二硫醇盐的标准电势低于黄药和黑药，在浮选过程中，TTC 更易于在矿物表面的产生二硫醇盐，因而它具有比黄药和黑药更高的浮选活性[9−11]。VENTER 等[3, 12]研究了十二烷基三硫代碳酸钾在黄铁矿表面的吸附机理，结果表明与黄药相比，TTC 浮选速度快，TTC 与黄药一起使用时可以改善黄药的选择性。此外，TTC 也可以在还原性条件或非氧化性条件下使用，这使得在磨矿过程中采用低碳钢磨矿介质成为可能。

TTC 捕收剂浮选速度快，能改善浮选泡沫性状，但生产成本比较高，这限制了它在选矿厂中的大规模应用。目前研究报道的 TTC 捕收剂主要是碳原子数少于 6 的三硫代碳酸盐和十二烷基三硫代碳酸盐，它们对方铅矿、辉钼矿、含金黄铁矿以及铂族金属矿等具有良好的捕收效果[12]，而对于疏水链为带芳基的三硫代碳酸盐作为捕收剂浮选硫化铜矿尚未见报道。因此，本文作者研究开发以异丙基钠黄药、苄基氯、乙胺、二硫化碳和氢氧化钠为原料，IPETC 为溶剂，合成苄基三硫代碳酸钠(BTTC)，同时联产 IPETC。通过联产技术，提高原子经济性，不仅可以降低 BTTC 的生产成本，而且可以解决现有 IPETC 生产过程存在环境污染大，副产物巯基乙酸钠尾液产量大、含量低、杂质成分多、回收利用困难等实际问题。并考察了 BTTC 对黄铜矿的浮选性能，同时采用红外光谱和 XPS 分析研究了 BTTC 在黄铜矿表面的吸附机理，最后用 DFT 计算对 BTTC 的性能进行了理论分析，以期研究结果对于 BTTC 在硫化铜矿浮选中的应用具有一定的指导意义。

基金项目：国家高技术研究发展计划资助项目(2013AA064101)

收稿日期：2017-11-06；**修订日期**：2018-01-24

通信作者：钟 宏，教授，博士；电话：0731-88836263；E-mail：zhongh@csu.edu.cn

1 实验

1.1 试剂、矿样与主要仪器

1.1.1 试剂

苄基氯、异丙醇、二硫化碳、氢氧化钠、乙胺水溶液(68%~72%，质量分数)、盐酸、苯甲醇、甲基异丁基甲醇(MIBC)来自上海阿拉丁试剂有限公司，纯度为分析纯；异丙基钠黄药、异丁基钠黄药(SIBX)和苄基钠黄药(BzX)均为实验室自制，纯度为 90%以上。实验用水为蒸馏水。

1.1.2 矿样

黄铜矿和黄铁矿分别取自江西德兴铜矿和北京地质博物馆。黄铜矿和黄铁矿经手工破碎、挑选后，用研钵磨细，取粒度为 38~74 μm 部分用于浮选实验，粒度小于 38 μm 部分用于红外光谱测试。黄铜矿和黄铁矿的 XRD 谱、元素分析结果见图 1 和表 1。

1.1.3 实验仪器

实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 射线光电子能谱(XPS)(ESCALAB 250Xi，赛默飞世尔科技公司生产，美国)，X 射线衍射仪(XRD)(D8ADVANCE，布鲁克公司生产，德国)和实验室用挂槽浮选机(XFG5−35，吉林省探矿机械厂生产，中国)等。

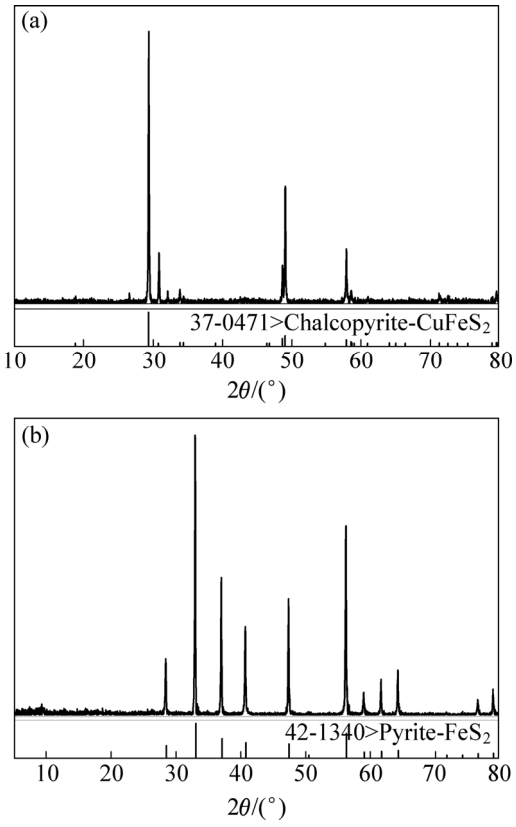


图 1 黄铜矿和黄铁矿的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of chalcopyrite (a) and pyrite (b)

表 1 黄铜矿和黄铁矿中主要元素含量

Table 1 Element contents of chalcopyrite and pyrite

Element	Mass fraction/%	
	Chalcopyrite	Pyrite
Cu	33.23	0.124
Fe	29.14	44.38
S	34.95	53.21
Zn	0.34	0.047
Pb	0.15	0.0092
Si	0.29	0.21
Al	0.18	−

1.2 实验方法

1.2.1 浮选实验

单矿物浮选实验在 XFG5−35 型挂槽式浮选机上进行，主轴转速为 1650 r/min。每次称取 2.0 g 单矿物置于 35 mL 浮选槽中，加入 30 mL 蒸馏水后搅拌 1 min，采用 HCl 或 NaOH 溶液调节矿浆 pH 值，搅拌 2 min，加入捕收剂，搅拌 2 min，再加入起泡剂 MIBC，继续搅拌 1 min，浮选 5 min，将泡沫产品和槽底产品分别过滤、烘干、称量、计算其浮选回收率。

1.2.2 检测及表征技术

在玛瑙研钵中将矿样研磨至 5 μm 以下，将 0.5 g 黄铜矿和 30 mL 蒸馏水或浓度为 2.0×10^{-4} mol/L 的捕收剂溶液加入到 100 mL 锥形瓶中，在 25 ℃下用磁力搅拌器搅拌 30 min，过滤，将矿样用蒸馏水洗涤 3 次，在 50 ℃下真空干燥 24 h，用 KBr 压片法测量 400~4000 cm^{-1} 范围内矿样的红外光谱。挑选纯净的大块的黄铜矿，切割后用砂纸磨平，抛光，制成体积大约为 5 mm×4 mm×2 mm 块用于 XPS 检测。采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪测定矿样的 X 射线光电子能谱，测试条件为：X 射线源为铝靶，功率为 200 W，通能为 20 eV，检测角为 45°，真空度约为 1.33×10^{-7} Pa。所得数据用 Scientific Avantage 5.52 软件处理，所用键合能均以 C 1s(284.6 eV)为标准校准。

1.3 量子化学计算方法

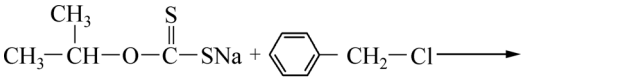
量子化学计算采用 Gaussian 03 软件计算，捕收剂的分子构型用 MM2 方法和半经验分子轨道 PM3 方法

进行分子几何构型的优化，并用密度泛函理论(DFT)在 B3LYP/6-311G(d,p)水平下进一步优化并进行量子化学计算，其中溶剂水的介电常数为 78.39。

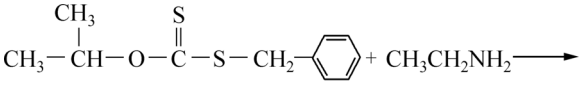
2　结果与讨论

2.1　苄基三硫代碳酸钠的合成

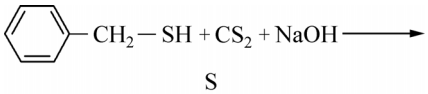
如式(1)~(3)所示，以 IPETC 为溶剂，将 0.1 mol 的异丙基钠黄药和 0.2 mol IPETC 加到 100 mL 圆底三口烧瓶中，充分搅拌，然后用恒压滴液漏斗加入 0.1 mol 苄基氯，滴加时间为 0.25 h，滴加完成后，在 75 ℃反应 4 h，冷却至室温，然后用恒压滴液漏斗加入 6.44 g 乙胺水溶液，升温至 70 ℃反应 2 h 后，冷却至室温，过滤除去氯化钠，将滤液转移到三口烧瓶，向反应瓶中加入 0.11 mol 的二硫化碳和 0.1 mol 氢氧化钠，在 30 ℃下搅拌反应 4.5 h，过滤得到 BTTC 黄色粉末状固体，和琥珀色油状液体 IPETC，BTTC 和 IPETC 的收率分别达到 95.62%和 94.73%。

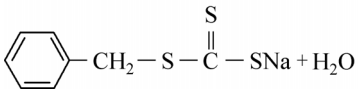


(1)



(2)





(3)

2.2　苄基三硫代碳酸钠对黄铜矿的浮选性能

分别采用 BTTC、BzX、SIBX 为捕收剂，用量为 4.0×10^{-5} mol/L，MIBC 为起泡剂，用量为 7.5 mol/L 时，黄铜矿的浮选回收率与矿浆 pH 的关系如图 2 所示。由图 2 可知，BTTC、BzX 和 SIBX 对黄铜矿的浮选回收率均随着矿浆 pH 值的增大先增大后减小，但整体受矿浆 pH 值的影响较小。在 pH 值为 6~10 范围内，黄铜矿的回收率均在 85%以上，其中 BTTC 最大达到 91.51%，BzX 和 SIBX 分别为 85.70%和 86.01%。3 种捕收剂对黄铁矿的浮选回收率均随矿浆 pH 的增大而降低，受矿浆 pH 值的影响较大。在酸性条件下，黄铁矿的回收率均在 60%以上，随着 pH 值的升高迅速降低，当 pH 值为 10 以上时，黄铁矿的回收率降到 50%以下。在相同的用量、矿浆 pH 条件下，BTTC 对黄铜矿、黄铁矿的浮选回收率与 BzX、SIBX 接近。

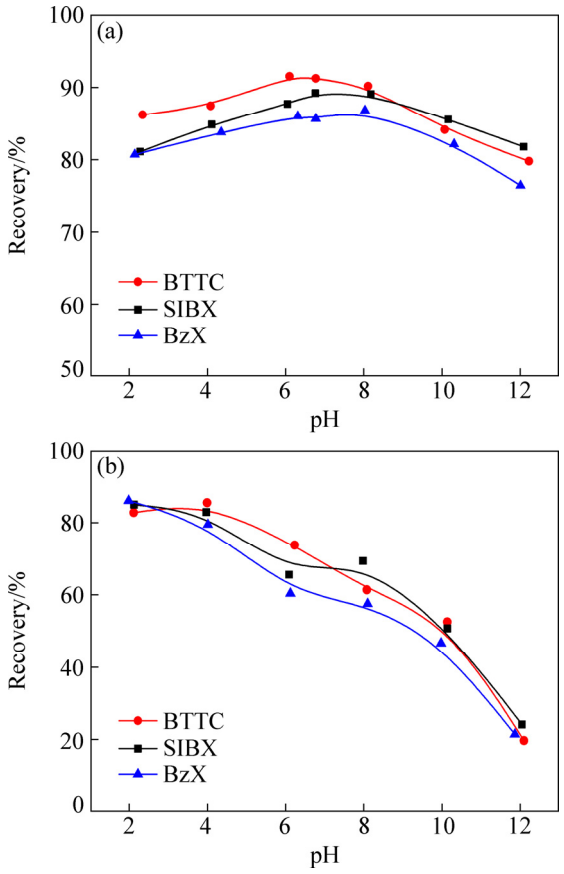


图 2　矿浆 pH 值对捕收剂浮选黄铜矿、黄铁矿的影响(c_{MIBC}=7.5 mol/L, $c_C=4\times10^{-5}$ mol/L)

Fig. 2　Recovery of chalcopyrite (a) and pyrite (b) as function of pH (c_{MIBC}=7.5 mol/L, $c_C=4\times10^{-5}$ mol/L)

在矿浆 pH 值为 8 时，起泡剂 MIBC 的用量为 7.5 mol/L 时，考察捕收剂用量对黄铜矿可浮性的影响，结果如图 3 所示。图 3 表明 BTTC、BzX 和 SIBX 3 种捕收剂对黄铜矿的浮选回收率均随着药剂浓度的增加而增大。当捕收剂浓度大于 4.0×10^{-5} mol/L 时，黄铜矿的浮选回收率接近最大值并基本维持不变。当捕收剂浓度大于 6.0×10^{-5} mol/L 时，黄铁矿的浮选回收率接近最大值。从图 2 和 3 可知，BTTC 对黄铜矿和黄铁矿的浮选性能与 BzX、SIBX 接近，它可以用于硫化铜矿浮选中。

2.3　吸附机理

2.3.1　FTIR 分析

BTTC 与黄铜矿作用前后及其与 Cu^{+}、Cu^{2+}分别反应得到的产物的红外光谱如图 4 所示。

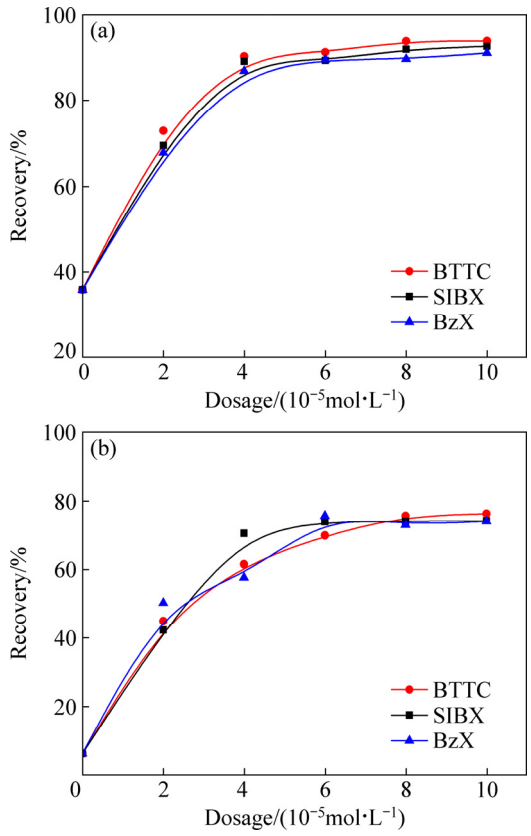


图 3 捕收剂用量对黄铜矿、黄铁矿浮选回收率的影响(c_{MIBC}=7.5 mol/L, pH=8)

Fig. 3 Recovery of chalcopyrite (a) and pyrite (b) as function of reagent dosage (c_{MIBC}=7.5 mol/L, pH=8)

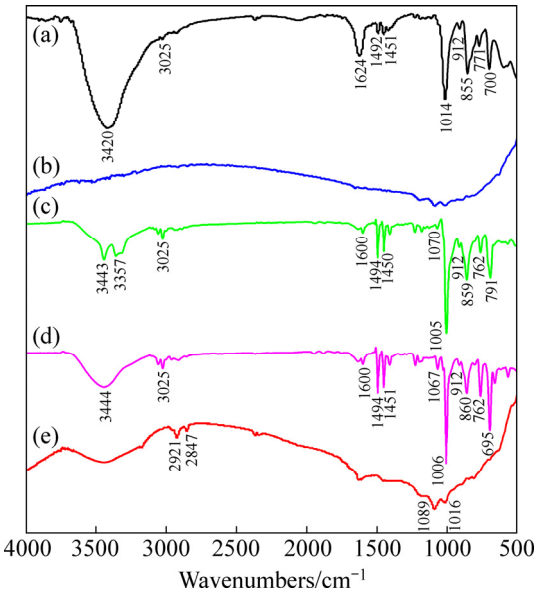


图 4 BTTC、BTTC-Cu^{+}、BTTC-Cu^{2+}以及黄铜矿与 BTTC 作用前后的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of BTTC, BTTC-Cu^{+}, BTTC-Cu^{2+} complex, and chalcopyrite before and after interaction with BTTC: (a) BTTC; (b) Chalcopyrite; (c) BTTC-Cu^{+}; (d) BTTC-Cu^{2+}; (e) Chalcopyrite after treatment

由图 4 可知，BTTC 的红外光谱中，1014 cm^{-1} 和 912 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 C═S 和 C—S 的振动峰，1492 cm^{-1} 和 1451 cm^{-1} 处的吸收峰归属于—CH_2—中 C—H 的伸缩振动峰，3025 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环上不饱和 C—H 伸缩振动峰，1624 cm^{-1} 和 855、771、700 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于苯环上不饱和 C═C 振动峰和苯环 C—H 面外振动峰。BTTC 与 Cu^{+}(Cu^{2+})作用产生的沉淀物 BTTC-Cu 的红外光谱中，912 cm^{-1} 处 C—S 的振动峰明显减弱，在 1005 cm^{-1}(1006 cm^{-1})出现了 1 个强的吸收峰，同时在 1070 cm^{-1}(1067 cm^{-1})出现了 1 个比较弱的吸收峰，这表明 BTTC 与 Cu^{+}(Cu^{2+})发生了作用。比较黄铜矿与 BTTC 作用前后的红外光谱图可知，经 BTTC 处理后，黄铜矿表面出现了—CH_2—的特征吸收峰(2921、2847 cm^{-1})，在 1089 cm^{-1} 和 1016 cm^{-1} 处出现了两处明显的新峰，这表明 BTTC 吸附在黄铜矿表面，并与其表面的铜发生了化学作用。

2.3.2 XPS 分析

BTTC 与黄铜矿作用前后及其分别与 Cu^{+}、Cu^{2+} 反应产物的 XPS 全谱见图 5，各原子含量见表 2。Δ 定义为与 BTTC 作用后黄铜矿表面的原子浓度与黄铜矿表面摩尔浓度的差值。

由图 5 和表 2 可知，黄铜矿表面的摩尔比 n(S):n(Fe):n(Cu)为 1.84:0.90:1.00，这与黄铜矿的 n(S)、n(Fe)、n(Cu)的理论值 2:1:1 比较接近。值得注意的是，经 BTTC 处理后，黄铜矿表面的 C 元素的摩尔浓度显著增加，而 S、Fe、Cu 元素的摩尔浓度均减小，表明 BTTC 吸附在了黄铜矿表面，导致黄铜矿自身表面元素浓度的降低。

图 6 所示为黄铜矿与 BTTC 作用前后的 XPS 精细谱，如图 6(a)所示，黄铜矿中 Cu $2p_{3/2}$ XPS 光谱出现在 931.9 eV 和 932.4 eV 处，分别归属于 $CuFeS_2$ 和 CuS，934.2 eV 处的峰归属于 Cu(II)的氧化物和氢氧化物[14−18]。BTTC 处理后，黄铜矿表面 Cu $2p_{3/2}$ XPS 在 934.2 eV 的峰消失了，这意味着 BTTC 在黄铜矿表面吸附导致黄铜矿表面的 Cu(II)减少，而在 932.3 eV 处的峰显著增强，这与图 6(b)中 BTTC 与亚铜离子反应产物 BTTC-Cu 沉淀中 932.5 eV 处的峰比较接近，说明 BTTC 与在黄铜矿表面的吸附可将二价铜还原为亚铜[19]，同时以 BTTC-Cu 表面络合物吸附在黄铜矿表面。如图 6(c)所示，BTTC 中 S $2p_{3/2}$ XPS 光谱出现在 161.7 eV 和 163.2 eV 处，分别归属于 BTTC 中的 S—C 和 S═C，这与文献报道的一致[20−21]。黄铜矿中 S $2p_{3/2}$ XPS 光谱出现在 161.1、162.2、163.2 eV 的峰分别归属于金属硫(S^{2-})、贫金属二硫化物(S_2^{2-})、多硫化

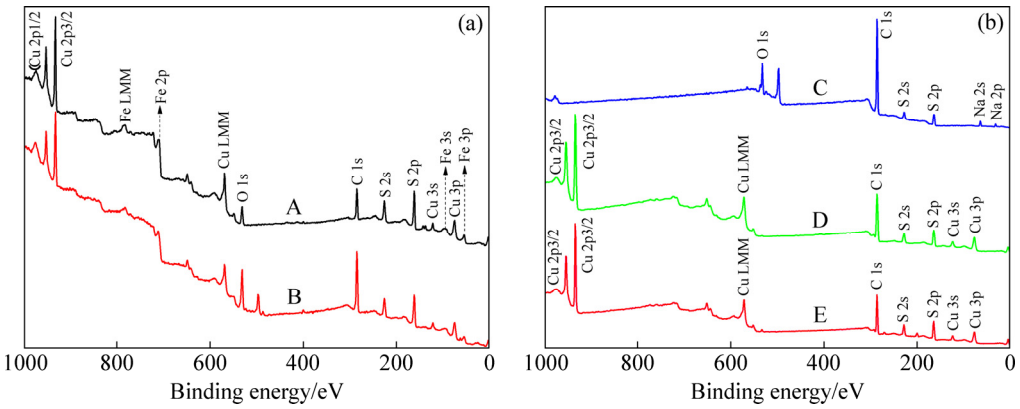


图 5　BTTC、BTTC-Cu^{+}、BTTC-Cu^{2+}以及黄铜矿与 BTTC 作用前后的 XPS 谱

Fig. 5　Survey scan XPS of chalcopyrite before (a) and after (b) BTTC treatment, and BTTC and its copper complexes (A—Chalcopyrite; B—Chalcopyrite after BTTC treatment; C—BTTC; D—BTTC-Cu^{2+}; E—BTTC-Cu^{+})

表 2　XPS 分析黄铜矿与 BTTC 作用前后元素化学成分的变化

Table 2　Atomic concentration of elements for chalcopyrite surface as determined by XPS

Sample	Atomic concentration/%				Atomic concentration ratio to Cu/%			
	C 1s	S 2p	Fe 2p	Cu 2p	C 1s	S 2p	Fe 2p	Cu 2p
Chalcopyrite	42.05	28.56	13.90	15.53	2.71	1.84	0.90	1.00
Chalcopyrite after treatment	64.14	19.70	6.90	9.21	6.96	2.14	0.75	1.00
Δ	22.09	−8.86	−7.00	−6.32	4.25	0.30	−0.15	0.00

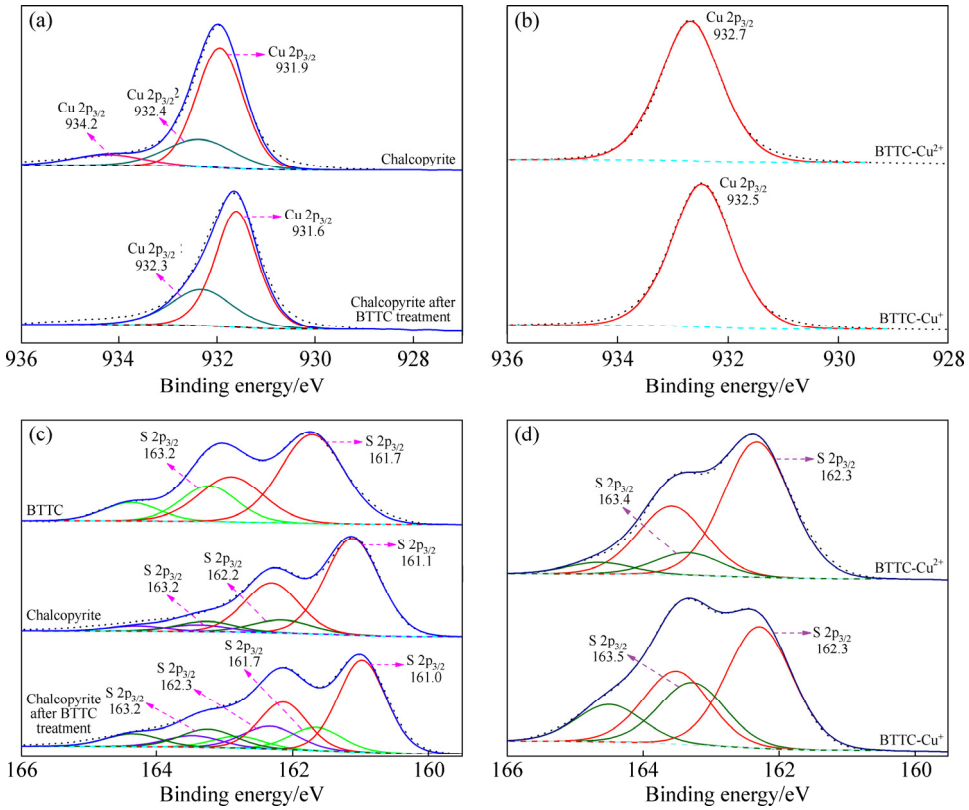


图 6　BTTC、BTTC-Cu^{+}、BTTC-Cu^{2+}以及黄铜矿与 BTTC 作用前后的 XPS 精细谱

Fig. 6　High-resolution XPS spectra of chalcopyrite before and after BTTC treatment: (a), (b) Cu 2p; (c), (d) S 2p

物(S_n^{2-})[15−16]。经 BTTC 处理后，163.2 eV 和 162.3 eV 处的峰含量明显增加，这与图 6(d)中 BTTC 与铜离子反应产物 BTTC-Cu 沉淀中 163.4 eV(163.5 eV)和 162.3 eV 处的峰比较接近，同时在 161.7 eV 出现了一个新的峰。这表明捕收剂 BTTC 吸附在黄铜矿表面时，BTTC 中的 S 与黄铜矿表面的 Cu 发生了化学作用。

由 FTIR、XPS 分析可知，捕收剂 BTTC 具有两个活性位点：硫代羰基中硫原子和巯基硫原子，在浮选过程中，药剂与黄铜矿作用时，BTTC 分子中的 C═S 和 C—SH 与矿物表面的金属 Cu 作用，形成 BTTC-Cu 的表面络合物，从而以化学方式吸附在黄铜矿的表面，可能的作用机理如图 7 所示。

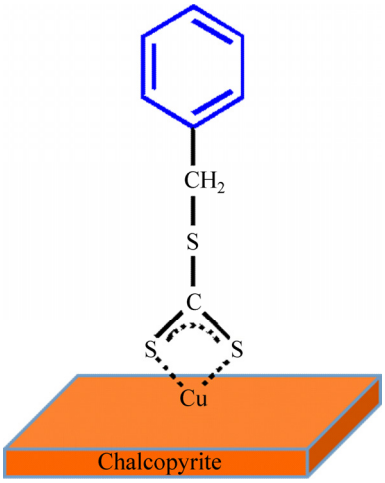


图 7 BTTC 在黄铜矿矿表面可能的吸附模型

Fig. 7 Possible schematic model of BTTC absorbed on chalcopyrite surfaces

2.4 DFT 计算

BTTC、BzX 和 SIBX 在 DFT/B3LYP6-311G(d)水平下优化后的构型如图 8 所示，分子的最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)分子轨道图(0.040 a.u.)如图 9 所示，量子化学计算结果见表 3。

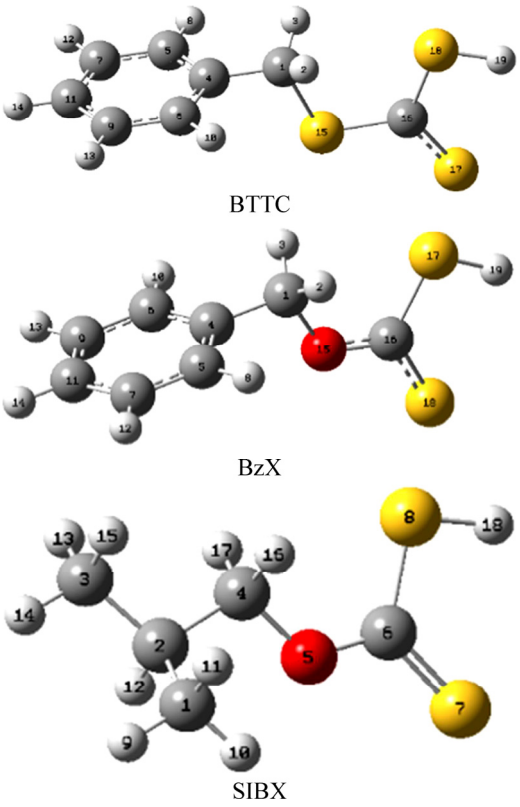


图 8 在 DFT/B3LYP6-311G(d)水平下捕收剂的最优构型

Fig. 8 Optimized molecular models of xanthates at DFT/B3LYP6-311G(d) level

BTTC、BzX 和 SIBX 3 种药剂的极性基结构中，C 为 SP^2 杂化，其中 S15 和 S18(BTTC 中)、O15 和 S17(BzX 中)、O5 和 S8(SIBX 中)各提供一对 $p_z\pi$电子，与 C═S 形成 π_4^6 的离域键。由于氧的电负性大于硫，诱导效应使得 BTTC 分子中硫代羰基中硫的电子密度大于 BzX 和 SIBX。由表 3 可知，就 HOMO 值而言，BTTC 与两种黄药的 HOMO 大小接近，BTTC 的稳定

表 3 在 DFT/B3LYP6-311G(d)水平下捕收剂的偶极矩、前线轨道能量及部分原子的 Mulliken 电荷

Table 3 Theoretical dipole moment, frontier orbital eigenvalues and some selected Mulliken charges of collectors at B3LYP/6-311+G(d) level

Reagent	Energy/a.u.	Dipole moment(D)	Eigen values/a.u.			Mulliken charges/electron	*clogP*
			E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{HOMO}-E_{LUMO}$		
BTTC	−1504.40	5.5211	−0.2425	−0.0881	−0.1544	S15: −0.3017, C16: 0.2830, S17: −0.4003, S18: 0.0205	3.77±0.61
BzX	−1181.42	4.9038	−0.2446	−0.0697	−0.1749	O15: 0.2457, C16: 0.1329, S17: −0.1082, S18: −0.3957	3.19±0.60
SIBX	−1068.28	5.8460	−0.2446	−0.0688	−0.1758	O5: 0.1670, C6: 0.1590, S7: −0.3905, S8 −0.0414	2.29±0.60

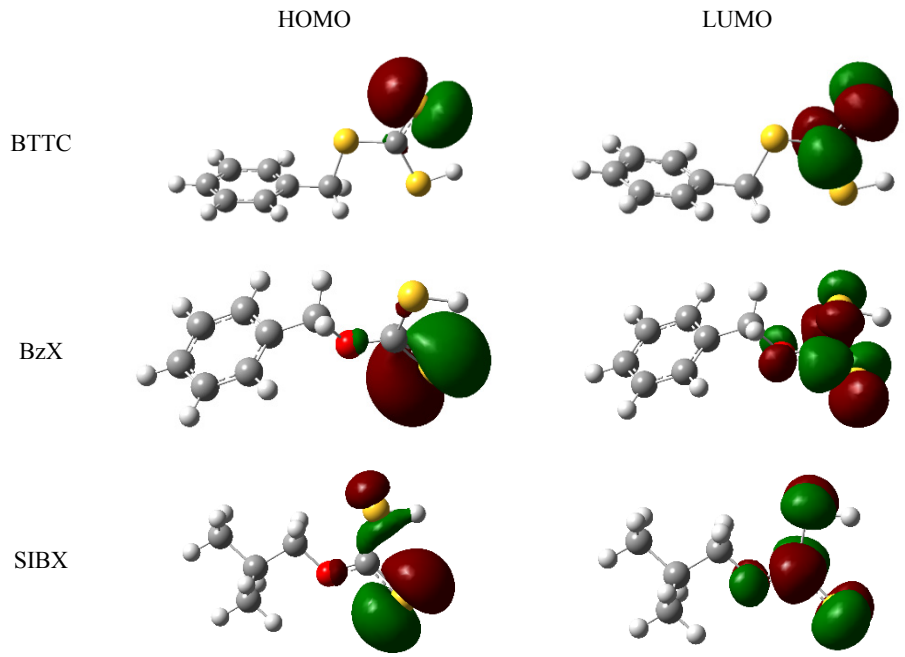


图 9　在 DFT/B3LYP6-311G(d)水平下捕收剂的 HOMO 和 LUMO(0.040 a.u.)

Fig. 9　HOMO and LUMO of collectors at isosurface value of 0.040 a.u.

化能 $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$最小，意味着 BTTC 容易给出电子，反应活性最高，这表明 BTTC 对矿物的亲固能力强于 BzX 和 SIBX 两种黄药。

由图 9 可知，BTTC、BzX 和 SIBX 的 HOMO 和 LUMO 主要在硫代羰基中硫原子上，这说明硫代羰基中硫原子是捕收剂与矿物作用的活性位点，捕收剂与矿物作用时，分子中的两个硫原子与矿物表面的金属离子形成四元环[22]。

*c*log*P* 值是指有机物在油水两相中的分配情况，*c*log*P* 值越大，意味着该物质亲油性越强；反之，*c*log*P* 值越小则该物质亲水性越强[23]。捕收剂分子的疏水性越强，其捕收能力越强。计算得到的 3 种捕收剂分子的 *c*log*P* 值大小顺序为：BTTC，BzX，SIBX。通过比较 BTTC 与两种黄药的 HOMO、LUMO 值、稳定化能 ΔE、偶极矩、Mulliken 电荷以及 *c*log*P* 值的大小，结果表明，三硫代碳酸盐分子中引入第 3 个硫原子有利于增强捕收剂的捕收能力。

3　结论

1) 设计了一种以异丙基钠黄药、苄基氯、乙胺、二硫化碳和氢氧化钠为原料合成 BTTC 捕收剂，同时联产 IPETC 捕收剂的工艺，BTTC 和 IPETC 的收率分别达到 95.62%和 94.73%。

2) 单矿物浮选实验结果表明，BTTC 对黄铜矿的浮选性能略优于 BzX 和 SIBX，这表明 BTTC 分子中引入第 3 个硫原子有利于增强捕收剂的捕收能力，它可以用于硫化铜矿浮选中。

3) 根据 DFT 计算结果以及 FTIR、XPS 分析得出，在黄铜矿浮选过程中，BTTC 分子中硫原子与矿物表面的金属 Cu 作用，形成 BTTC-Cu 的表面络合物，从而以化学方式吸附在黄铜矿的表面，使矿物疏水而上浮。

REFERENCES

[1] MAKANZA A T, VERMAAK M K G, DAVIDTZ J C. The flotation of auriferous pyrite with a mixture of collectors[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 86(1): 85−93.

[2] YIN Zhi-gang, SUN Wei, HU Yue-hua, GUAN Qing-jun, ZHANG Chen-hu, GAO Yue-sheng, ZHAI Ji-hua. Depressing behaviors and mechanism of disodium bis (carboxymethyl) trithiocarbonate on separation of chalcopyrite and molybdenite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(4): 883−890.

[3] VENTER J A, VERMAAK M K G. Mechanisms of trithiocarbonate adsorption: A flotation perspective[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12/14): 1044−1049.

[4] FU Q, XIE K, MCKENZIE T G, QIAO G G. Trithiocarbonates as intrinsic photoredox catalysts and RAFT agents for oxygen tolerant controlled radical polymerization[J]. Polymer Chemistry,

2017, 8(9): 1519−1526.

[5] KUSUMA R I, LIN C T, CHERN C S. Kinetics of RAFT miniemulsion polymerization of styrene using dibenzyl trithiocarbonate as RAFT reagent and costabilizer[J]. Polymer International, 2015, 64(10): 1389−1398.

[6] NORWOOD V M III, KOHLER J J. Organic reagents for removing heavy metals from a 10-34-0 (N-P_2O_5-K_2O) grade fertilizer solution and wet-process phosphoric acid[J]. Fertilizer Research, 1990, 26(1/3): 113−117.

[7] CARTA F, AKDEMIR A, SCOZZAFAVA A, MASINI E, SUPURAN C T. Xanthates and trithiocarbonates strongly inhibit carbonic anhydrases and show antiglaucoma effects in vivo[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2013, 56(11): 4691−4700.

[8] DEHMEL F, WEINBRENNER S, JULIUS H, CIOSSEK T, MAIER T, STENGEL T, FETTIS K, BURKHARDT C, WIELAND H, BECKERS T. Trithiocarbonates as a novel class of HDAC Inhibitors: SAR studies, isoenzyme selectivity, and pharmacological profiles[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2008, 51(13): 3985−4001.

[9] DAVIDTZ J C. Quantification of flotation activity by means of excess Gibbs free energies[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(10): 1147−1161.

[10] DU P R, MILLER J D, DAVIDTZ J C. Preliminary examination of electrochemical and spectroscopic features of trithiocarbonate collectors for sulfide mineral flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10(1): 12−18.

[11] BREYTENBACH W, VERMAAK M K G, DAVIDTZ J C. Synergistic effects among dithiocarbonates (DTC), dithiophosphate (DTP) and trithiocarbonates (TTC) in the flotation of Merensky ores[J]. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 2003, 103(10): 667−670.

[12] VOS C F, DAVIDTZ J C, MILLER J D. Trithiocarbonates for PGM flotation[J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2007, 107(1): 23−28.

[13] LIU Guang-yi, QIU Zhao-hui, WANG Jing-yi, LIU Qing-xia, XIAO Jing-jing, ZENG Hong-bo, ZHONG Hong, XU Zheng-he. 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.

[14] 杨洪英, 潘颢丹, 佟琳琳, 刘媛媛. 黄铜矿表面生物氧化膜的形成过程[J]. 金属学报, 2012, 48(9): 1145−1152.
YANG Hong-ying, PAN Hao-dan, TONG Lin-lin, LIU Yuan-yuan. Formation process of biological oxide film on chalcopyrite crystal surface[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(9): 1145−1152.

[15] SMART R S C. Surface layers in base metal sulphide flotation[J]. Minerals Engineering, 1991, 4(7/11): 891−909.

[16] MCINTYRE N S, COOK M G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper[J]. Analytical Chemistry, 1975, 47(13): 2208−2213.

[17] 刘 微, 刘广义, 肖静晶, 何芝玲, 钟 宏. 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 Guang-yi, XIAO Jing-jing, HE Zhi-ling, ZHONG Hong. Mechanism of N-isobutoxycarbonyl thiourea (iBCTU) for chalcopyrite flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(1): 128−137.

[18] FAIRTHORNE G, FORNASIERO D, RALSTON J. Formation of a copper-butyl ethoxycarbonyl thiourea complex[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 346(2): 237−248.

[19] SZARGAN R, SCHAUFUß A, ROßBACH P. XPS investigation of chemical states in monolayers: Recent progress in adsorbate redox chemistry on sulphides[J]. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 1999, 100(1/3): 357−377.

[20] BEATTIE D A, KEMPSON I M, FAN L J, SKINNER W M. Synchrotron XPS studies of collector adsorption and co-adsorption on gold and gold: Silver alloy surfaces[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 92(3/4): 162−168.

[21] 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(11/13): 928−936.

[22] 孙 伟, 杨 帆, 胡岳华, 何国勇, 刘文莉. 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.
SUN Wei, YANG Fan, HU Yue-hua, HE Guo-yong, LIU Wen-li. Application of frontier orbital in developing new collectors of chalcopyrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1524−1532.

[23] 苏 笠, 杨 劲, 王友群, 王广基. 化合物脂水分配系数计算软件及比较研究[J]. 中国药科大学学报, 2008, 39(2): 178−182.
SU Li, YANG Jin, WANG You-qun, WANG Guang-ji. Introduction and comparison of softwares used in calculating lipid/water partition coefficient of compounds[J]. Journal of China Pharmaceutical University, 2008, 39(2): 178−182.

Sodium benzyl trithiocarbonate synthesis and flotation performance to chalcopyrite

MA Xin, WANG Shuai, ZHONG Hong

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

Abstract: Sodium benzyl trithiocarbonate (BTTC) and O-isopropyl-N-ethyl thionocarbamate (IPETC) were synthesized via reaction of sodium isopropyl xanthate, benzyl chloride, ethylamine, carbon disulfide and sodium hydroxide, and characterized by a variety of techniques. The flotation performance and adsorption mechanism of BTTC on the chalcopyrite were investigated. The flotation results show that BTTC exhibits better collecting performance relative to sodium isobutyl xanthate (SIBX) and sodiun benzyl xanthate (BzX). It is concluded that when all three sulphur atoms in BTTC bond to the mineral surface, an increased hydrophobicity results when compared to xanthates where the oxygen does not bond to the surface. The results of FTIR spectra, XPS density functional theory (DFT) calculation indicate that BTTC might bond with the copper atoms on the chalcopyrite surface through its sulfur atoms to form BTTC-Cu surface complexes.

Key words: sodium benzyl trithiocarbonate; chalcopyrite; flotation; DFT calculation

Foundation item: Project(2013AA064101) supported by the National High Technology Research and Development Program of China

Received date: 2017-11-06; **Accepted date:** 2018-01-24

Corresponding author: ZHONG Hong; Tel: +86-731-88836263; E-mail: zhongh@csu.edu.cn

(编辑　王　超)