



邻丁基 S-(1-氯乙基)二硫代碳酸酯捕收剂在黄铜矿和黄铁矿浮选分离中的作用及机理

迟晓鹏^{1,2,3}, 郭芸杉^{1,2}, 袁水平^{1,2,3}, 钟文^{1,2}, 吕旭龙⁴

(1. 福州大学 紫金矿业学院, 福州 350108;
2. 福州大学 紫金矿业集团矿产资源综合利用联合研发中心, 福州 350108;
3. 紫金矿业集团股份有限公司 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 上杭 364200;
4. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 厦门 361000)

摘要: 以丁基黄原酸钠、二氯乙烷为原料, 合成了新型黄铜矿捕收剂邻丁基 S-(1-氯乙基)二硫代碳酸酯(GC-I)。气相色谱和红外光谱分析表明, 该药剂是一种脂类捕收剂, 其纯度达到了 90.88%。通过纯矿物浮选试验对比了新药剂 GC-I 与常用硫化矿捕收剂对黄铜矿、黄铁矿的捕收效果。结果表明, 在矿浆 pH 值为 7、用量 160 mg/L 的浮选条件下, GC-I 能直接浮选出 96.5% 的黄铜矿, 相同条件下黄铁矿的回收率仅为 12%, 体现新药剂 GC-I 对黄铜矿的高选择性。利用 GC-I 和丁基黄药对多宝山铜矿实际矿石进行浮选对比试验。结果表明, 相同条件下, 两种药剂对铜的回收率相近, 但使用 GC-I 作为捕收剂使精矿中铜品位提高 17.14%。FT-IR 光谱分析表明, GC-I 在黄铜矿表面发生化学吸附, 在黄铁矿表面为物理吸附, 能够较好地实现铜硫分离。吸附量测试结果表明, 当 pH 值为 7 时, GC-I 在黄铜矿表面的吸附量达到最大值, 而在黄铁矿表面吸附较少, 吸附量变化趋势和纯矿物浮选试验结果一致。

关键词: 新型捕收剂; 黄铜矿; 浮选分离; 黄铁矿

文章编号: 1004-0609(2021)-05-1369-08

中图分类号: TD952

文献标志码: A

引文格式: 迟晓鹏, 郭芸杉, 袁水平, 等. 邻丁基 S-(1-氯乙基)二硫代碳酸酯捕收剂在黄铜矿和黄铁矿浮选分离中的作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1369–1376. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36568

CHI Xiao-peng, GUO Yun-shan, ZHONG Shui-ping, et al. Effect and mechanism of *o*-butyl S-(1-chloroethyl) carbonodithioate collector in flotation separation of chalcopyrite and pyrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1369–1376. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36568

自然界中常见的硫化铜矿主要有黄铜矿、辉铜矿、铜蓝和斑铜矿。目前, 国内矿业领域常用的硫化矿捕收剂主要有黄药类^[1]、黑药类、硫氨酯类^[2]等。黄药类, 如丁基黄药由于其捕收性能较强, 价格低廉, 在硫化铜矿的浮选中得到广泛应用^[3]。但是随着矿产资源的持续开发, 硫化铜矿矿产资源逐渐贫、细、杂化, 丁基黄药选择性差的缺点使得理想的选矿指标难以实现。因此, 在实际生产中, 常

需使用大量的石灰作为黄铁矿的抑制剂^[4–7]。大量石灰的使用导致矿浆 pH 值升高从而增大了捕收剂的用量, 也不利于金、银等资源的综合回收^[8–10]。近些年, 科研工作者开始寻找新的抑制剂以替代石灰进行铜硫浮选分离^[11–13]。其中, 一些环境友好、抑制能力强的有机抑制剂已经被开发出来并成功应用于硫化铁矿物的抑制^[14–16]。与此同时, 一些在弱碱性或者中性矿浆中对铜矿物有强捕收能力和

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51874101); 低品位难处理黄金资源综合利用重点实验室开放基金资助; 国家自然科学基金青年基金项目(51704153)

收稿日期: 2020-06-17; **修订日期:** 2021-02-27

通信作者: 迟晓鹏, 讲师, 博士; 电话: 18359198109; E-mail: xiaopengchi@fzu.edu.cn

高选择性的硫氨酯类新型捕收剂相继出现^[17~23]。虽然硫氨酯类捕收剂与黄药类捕收剂相比具有较好的选择性,但是其对硫化铜矿的捕收能力要弱于黄药类捕收剂^[24]。

本文根据《高等药物化学》中的同系原理^[25],以丁基黄原酸钠、二氯乙烷为原料,合成了低成本、选择性强、捕收能力适中的低毒环保新型黄铜矿捕收剂邻丁基 S-(1-氯乙基)二硫代碳酸酯(GC-I)。该药剂生产成本较低,在对福建某铜冶炼渣的综合利用研究中,使铜品位为 2.96% 的原矿富集为铜品位为 23.84% 的精矿,铜回收率达到 82.37%。本文通过纯矿物试验对比了 GC-I 与常规硫化矿捕收剂对黄铜矿和黄铁矿的浮选效果,采用红外光谱和紫外分光光度计分析研究了 GC-I 在黄铜矿和黄铁矿表面的吸附行为与吸附机理,并进行了 GC-I 和丁基黄药浮选实际硫化铜矿石的对比试验。

1 实验

1.1 矿样与药剂

试验所用的纯矿物采自贵州某黄铜矿山和广西桂林某黄铁矿山,由原矿磨矿后,再人工挑选获得,黄铜矿和黄铁矿的纯度分别为 98.74% 和 97.46%。实际矿石来自黑龙江多宝山铜钼矿,该矿石多元素分析结果见表 1。铜矿物主要为黄铜矿,其次是辉铜矿和斑铜矿,脉石矿物主要为黄铁矿和石英。试验药剂为丁基黄药、Z-200、丁铵黑药,新药剂 GC-I 为分析纯的化学药剂合成而得。

表 1 多元素分析结果

Table 1 Multi-element analysis results of sample (mass fraction, %)

Cu	Pb	Zn	S	Mo	Au ¹⁾	Ag ¹⁾
0.43	0.004	0.039	0.68	0.009	0.01	2.8
Fe	Ca	Mg	SiO ₂	Al	P	As
5.83	3.01	1.22	67.32	7.31	0.01	0.001

1) g/t.

1.2 试验与检测仪器

检测仪器主要包括傅里叶变换红外光谱仪(AVATAR360)、X 射线衍射仪(XRD, DY5261/Xpert3)

和紫外可见近红外分光光度计(Cary 7000),试验设备为挂槽浮选机(XFDC II)和 XFG-3L 浮选槽。

1.3 浮选试验

在 XFGC II 型挂槽式浮选机中进行纯矿物浮选试验,每次取 2.0 g 纯矿物,研磨至 74 μm,通过超声波清洗后加入浮选槽中,加入 45 mL 蒸馏水,调浆 3 min 后,用 HCl 和 NaOH 调节矿浆 pH 值,搅拌 2 min 后,依次加入捕收剂、起泡剂,浮选 6 min,浮选机转速为 1600 r/min。实际矿石试验在 XFG-3L 浮选槽中进行,采用一次粗选两次扫选、粗选精矿再磨、再磨精矿三次精选的闭路流程。每次试验矿量 1000 g,所得浮选精矿,尾矿分别烘干、称取质量、元素含量分析,计算品位和回收率。试验流程和药剂制度见图 1。

1.4 红外光谱分析

采用 AVATAR360 智能型傅立叶变换红外光谱仪做红外光谱检测,矿样被研磨至 5 μm,加入适量的捕收剂溶液,搅拌 30 min 后,过滤,矿样用蒸馏水冲洗 3 次,将所得固体在真空烘箱中于 40 °C 下干燥 12 h,即可得到测试样品。整个过程保证样品不被污染。将 5 mg 的样品与 500 mg 干燥过的 KBr 混匀,压成直径 1 cm 的薄片再进行红外光谱的测量。

1.5 吸附量测定

首先测定不同浓度的 GC-I 的吸光度,并根据数据绘制 GC-I 浓度和吸光度的对应关系曲线。将矿样研磨至 74 μm,称取适量矿样放入烧杯中,加入 100 mL 蒸馏水搅拌混匀,使用 pH 值调整剂将矿浆调至适宜 pH 值。吸附完成后对矿浆进行离心分离,静置后取上清液测量液体的吸光度,根据已知的标准曲线反算出溶液中 GC-I 的浓度,进而根据吸附量公式(1)^[26]计算出药剂的吸附量。利用 BET 氮吸附法测得黄铜矿的比表面积为 1.93 m²/g,黄铁矿的比表面积为 1.045 m²/g。

$$\Gamma = \frac{V(c_0 - c)}{mA} \quad (1)$$

式中: Γ 为捕收剂在矿物表面的吸附量; c_0 为上清

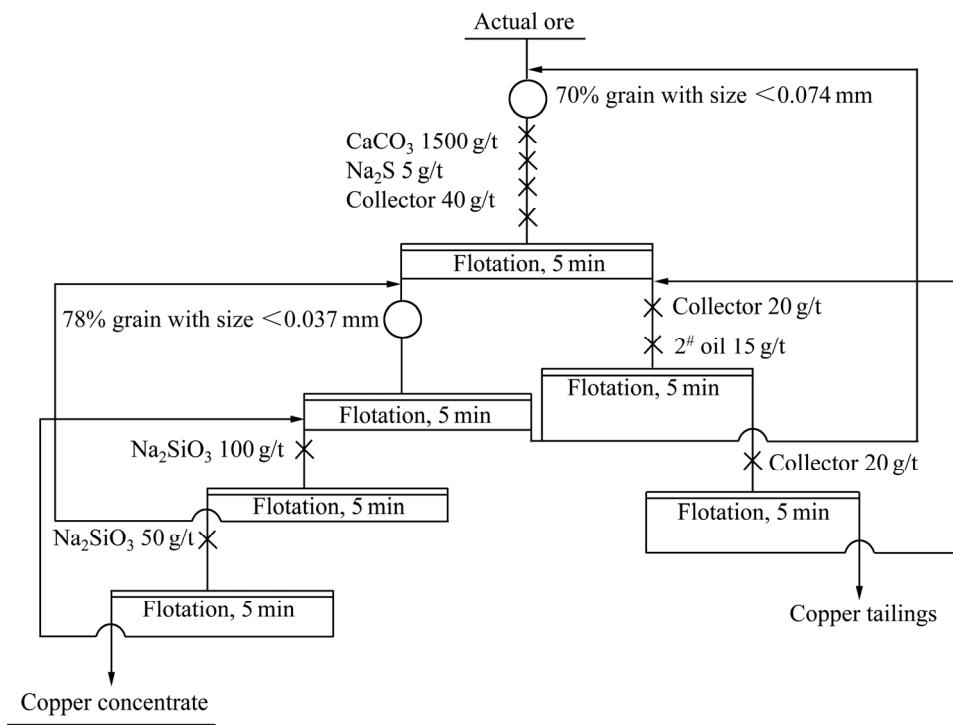


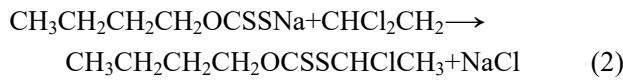
图 1 闭路试验流程图

Fig. 1 Closed-circuit flotation tests of copper flotation

液的药剂浓度; c 为加入的捕收剂浓度; V 为溶液的体积; m 为样品的质量; A 为矿石颗粒的比表面积。

2 新药的合成及表征

以丁基黄原酸钠、二氯乙烷为原料合成了 GC-I, 原理见反应式(2):



为进一步分析药剂纯度和化学性质, 对 GC-I 进行气相色谱分析和红外光谱分析。新药 GC-I 气相色谱分析结果见图 2 和表 2。GC-I 峰面积达到了 117622.305, 药剂纯度达到了 90.88%。新药 GC-I 红外光谱分析结果见图 3。GC-I 是一种脂类捕收剂, 在 1367.6 cm^{-1} 和 1463.3 cm^{-1} 处分别为 CH_3 对称弯曲振动吸收峰和不对称弯曲振动吸收峰, 2868.1 cm^{-1} 和 2955.1 cm^{-1} 处分别为 CH_2 对称弯曲振动吸收峰和不对称弯曲振动吸收峰, 1133.5 cm^{-1} 处和 1226.3 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 不对称伸缩振动吸

收峰, 682.4 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的伸缩振动吸收峰, 1053.6 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{S}$ 不对称伸缩振动吸收峰。

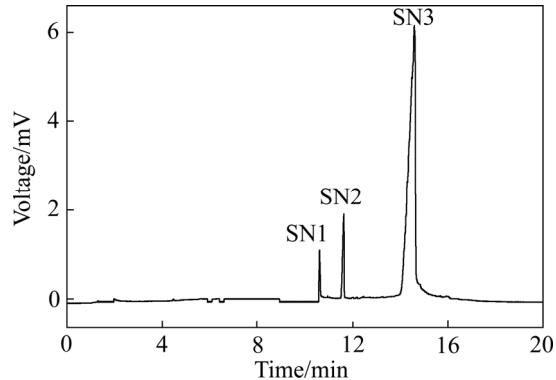


图 2 GC-I 气相色谱分析

Fig. 2 GC-I Chromatographic analysis

表 2 GC-I 气相色谱分析结果

Table 2 GC-I Chromatographic analysis results

SN	Retention time/ min	Peak area ratio/ %	Peak area
1	10.613	2.61	3378.989
2	11.627	6.51	8429.100
3	14.585	90.88	117622.305
Total		100.00	129430.394

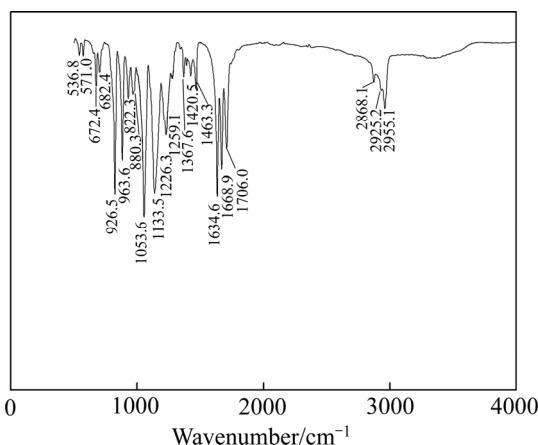


图3 GC-I红外光谱图

Fig. 3 IR spectrum of GC-I

3 结果与讨论

3.1 pH值对捕收剂性能影响

pH值是矿物浮选过程中影响颗粒表面的电性^[27]、颗粒表面阳离子的水解、捕收剂的水解、捕收剂在固-液界面的吸附以及物料的可浮性的重要因素^[28]。为了对比不同pH值条件下，GC-I和常用的硫化矿捕收剂(Z-200、丁基黑药、丁基黄药)对黄铜矿和黄铁矿捕收性能的影响，以黄铜矿和黄铁矿纯矿物为研究对象进行了对比浮选试验。采用HCl和NaOH作为调整剂调节矿浆的pH值，捕收剂量为160 mg/L，2号油的用量为5 mg/L。试验结果见图4和5。在相同的浮选条件下，矿浆pH值对黄铜矿的捕收影响不大，几种捕收剂所得的回收率都在87%以上。当矿浆pH值为7时，GC-I

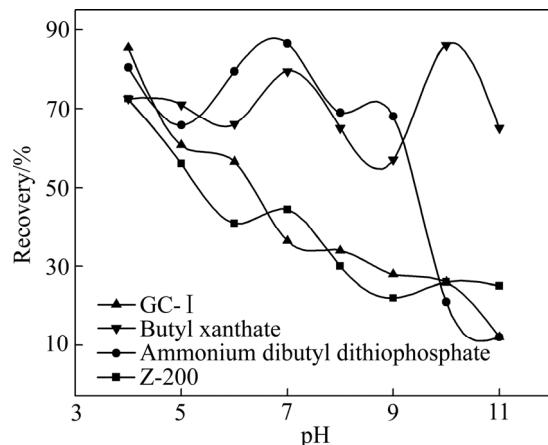


图5 矿浆pH值对黄铁矿浮选回收率的影响

Fig. 5 Effect of pulp pH on flotation recovery of pyrite

对黄铜矿的捕收效果与丁基黄药、丁铵黑药相同，但优于Z-200。随着矿浆pH值的增加，GC-I对黄铁矿的捕收能力逐渐降低，当矿浆pH值达到11时，黄铁矿的回收率仅为12%。在相同条件下，几种捕收剂对黄铁矿的捕收能力由大到小依次为丁铵黑药、丁基黄药、Z-200、GC-I。相比于其他几种捕收剂，GC-I的选择性更强。当矿浆pH值为7时，黄铜矿的回收率为96.5%，黄铁矿的回收率为36.5%，能够很好地实现铜硫分离。

3.2 捕收剂种类和用量对比试验

在矿浆pH值为7的情况下进行了捕收剂种类和用量对比试验，试验结果见图6。随着捕收剂用量的增加，丁基黄药、Z-200、GC-I对黄铜矿的回收率都在80%以上。其中，GC-I的浮选效果最好，

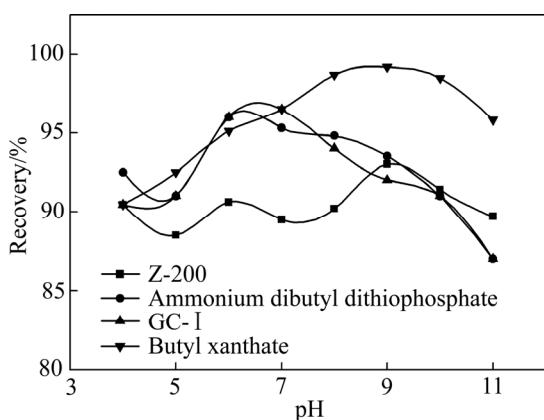


图4 矿浆pH值对黄铜矿浮选回收率的影响

Fig. 4 Effect of pulp pH on flotation recovery of chalcopyrite

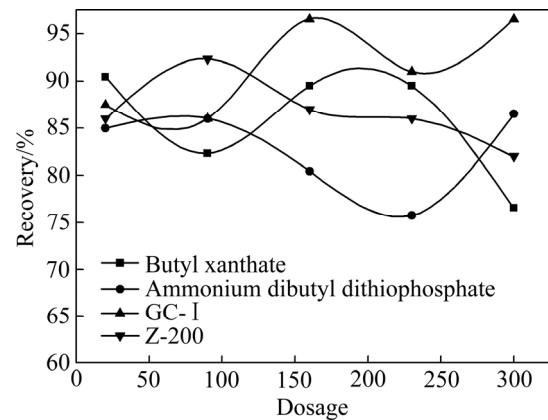


图6 捕收剂用量对黄铜矿浮选回收率的影响

Fig. 6 Effect of collector dosage on flotation recovery of chalcopyrite

当捕收剂的用量为 160 mg/L 时, 所得浮选精矿回收率高达 96.5%。相比之下, 丁基黄药、丁铵黑药、Z-200 对黄铜矿的捕收能力都不及 GC-I 的。

3.3 GC-I 对实际矿石的浮选分离效果

为了进一步验证 GC-I 对实际矿石的选择性浮选分离效果, 根据多宝山现场的药剂制度, 用丁基黄药与 GC-I 对多宝山实际矿石进行浮选对比试验。试验结果见表 3。在相同条件下, 采用 GC-I 作为捕收剂, 铜精矿回收率与采用丁基黄药作为捕收剂基本相同, 但铜精矿品位高出 17.14%。

3.4 GC-I 的捕收作用机理研究

3.4.1 红外光谱分析

本次纯矿物试验与实际矿石浮选试验表明, GC-I 具有良好的浮选性能, 在选择性能和捕收性能上均优于丁基黄药和 Z-200 等现场使用的捕收剂。为进一步探索 GC-I 作用机理, 对药剂作用前后矿物表面的红外光谱变化情况进行分析。GC-I 与黄铜矿和黄铁矿作用前后的红外光谱如图 7 所示。GC-I 和黄铜矿作用后, 在 1070.45 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 表明 GC-I 在黄铜矿表面生成了新物质, 对比图 3 中 GC-I 的红外光谱图, 在和 GC-I 作用后, 3459.61 cm^{-1} 处的吸收峰得到明显的加强。 1070.45 cm^{-1} 处出现了 C=S 不对称伸缩振动吸收峰, 证明 GC-I 在黄铜矿表面发生了化学吸附。而 GC-I 和黄铁矿作用前后并未出现明显的峰值变化, 但由纯矿物浮选实验可知, GC-I 对黄铁矿具有一定捕收效果, 说明 GC-I 与黄铁矿之间发生了物理吸附。因而, GC-I 能够实现铜硫分离, 该结果进一步验证了纯矿物浮选的结果。

3.4.2 吸附量测试分析

为进一步研究 GC-I 在黄铜矿和黄铁矿表面的

吸附情况, 在不同 pH 值条件下, 测定了 GC-I 在矿物表面的吸附量变化情况。图 8 所示为捕收剂浓度为 160 mg/L 时 GC-I 在黄铜矿和黄铁矿表面吸附量随 pH 值的变化情况。由图 8 可看出, 随着 pH

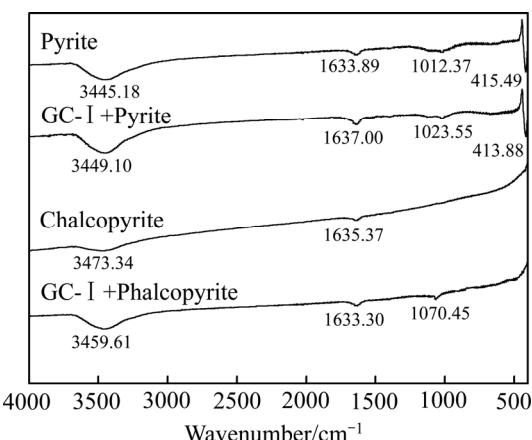


图 7 黄铁矿和黄铜矿作用前后的红外光谱图

Fig. 7 IR spectra of chalcopyrite and pyrite before and after interaction with collectors

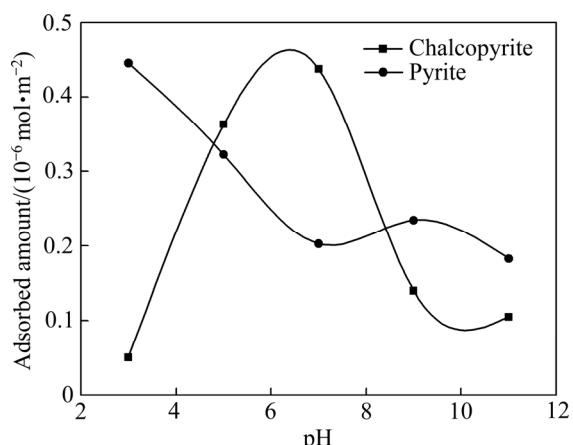


图 8 GC-I 在黄铜矿和黄铁矿表面吸附量随 pH 值的变化

Fig. 8 Adsorption amount change of GC-I on chalcopyrite and pyrite surface with pH value

表 3 多宝山闭路试验结果

Table 3 Test results of close flotation on Duobaoshan mine

Product	Productivity/%		Copper grade/%		Copper recovery/%	
	IBX	GC-I	IBX	GC-I	IBX	GC-I
Concentrate	1.50	0.82	19.88	37.02	80.74	80.70
Tailings	98.50	99.18	0.072	0.073	19.26	19.30
Ores	100.00	100.00	0.37	0.38	100.00	100.00

值的升高, GC-I 在黄铜矿表面的吸附量先上升。当 pH 值达到 7 时, GC-I 在黄铜矿表面的吸附量达到最大值。之后, 随着 pH 值的再次升高, GC-I 在黄铜矿表面的吸附量逐渐下降。而随着 pH 值的升高, GC-I 在黄铁矿表面的吸附量逐渐下降。GC-I 在黄铜矿和黄铁矿的吸附量变化趋势和纯矿物浮选试验一致。同时, 该药剂和和黄铜矿作用的最佳 pH 为值 7, 在该环境条件下, GC-I 在黄铜矿表面的作用效果最明显, 铜的回收率最高。

4 结论

1) 以丁基黄原酸钠、二氯乙烷为原料, 合成了新型黄铜矿捕收剂邻丁基 S-(1-氯乙基)二硫代碳酸酯(GC-I)。通过气相色谱和红外光谱分析表明, 该药剂是一种脂类捕收剂, 其纯度达到了 90.88%。

2) 黄铜矿和黄铁矿纯矿物试验表明: 在 pH 值为 7、捕收剂用量为 160 mg/L 时, 新型捕收剂 GC-I 的捕收性和选择性都强于丁基黄药、丁铵黑药和 Z-200。

3) 多宝山铜矿实际矿石浮选试验表明, 在相同的条件下, 采用 GC-I 作为捕收剂, 铜精矿品位为 37.02%, 回收率为 80.70%。而采用丁基黄药作为捕收剂, 铜精矿品位仅为 19.88%, 回收率为 80.74%。在回收率不变的情况下, GC-I 使铜品位提高了 17.14%。

4) FT-IR 光谱分析表明, GC-I 在黄铜矿表面发生化学吸附, 在黄铁矿表面为物理吸附, 能够较好的实现铜硫分离。吸附量测试结果表明, 当 pH 值为 7 时, GC-I 在黄铜矿表面的吸附量达到最大值, 而在黄铁矿表面吸附较少, 吸附量变化趋势和纯矿物浮选试验一致。

REFERENCES

- [1] HUANG X, HUANG K, JIA Y, et al. Investigating the selectivity of a xanthate derivative for the flotation separation of chalcopyrite from pyrite[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 205: 220–229.
- [2] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 241–278.
- [3] WANG Dian-zuo. Principles and application of flotation reagents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 241–278.
- [4] 胡为柏. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 241–265.
- [5] HU Wei-bai. Floatation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 241–265.
- [6] 孙志健, 程新朝. 新型捕收剂 BK-330 优先浮选黄铜矿的研究[J]. 矿冶, 2007, 16(2): 5–8.
- [7] SUN Zhi-jian, CHEN Xin-chao. Research on the preferential floatation for chalcopyrite by using new collector BK-330[J]. Mining and Metallurgy, 2007, 16(2): 5–8.
- [8] 李杰, 钟宏, 刘广义. 硫化铜矿石浮选捕收剂的研究进展[J]. 铜业工程, 2004(4): 15–18.
- [9] LI Jie, ZHONG Hong, LIU Guang-yi. The research progress of collectors for floatation of copper sulfide ore[J]. Copper Engineering, 2004(4): 15–18.
- [10] KLIMPEL R. Optimizing the industrial floatation performance of sulfide minerals having some natural floatability[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58(1): 77–84.
- [11] 陈建华, 冯其明. 铜硫浮选分离技术进展[J]. 矿产保护与利用, 1997(4): 19–23.
- [12] CHEN Jian-hua, FENG Qi-ming. The developments of Cu-S floatation separation technique[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1997(4): 19–23.
- [13] 刘智林, 许方. 低碱度下组合抑制剂对易浮黄铁矿的抑制机理研究[J]. 矿冶工程, 2005(5): 38–40.
- [14] LIU Zhi-ling, XU Fang. The research on the inhibitor of pyrite under the condition with low-pH value[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005(5): 38–40.
- [15] 李崇德, 孙传尧. 铜硫浮选分离的研究进展[J]. 国外金属矿选矿, 2000(8): 2–7.
- [16] LI Chong-de, SUN Chuan-yao. Research progress of copper-sulfur floatation separation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000(8): 2–7.
- [17] 戈保梁, 张文彬. 黄铜矿和黄铁矿的浮选分离[J]. 昆明工学院学报, 1994, 19(3): 81–84.
- [18] GE Bao-liang, ZHANG Wen-bin. The methods of floatation of chalcopyrite and pyrite[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science), 1994, 19(3): 81–84,
- [19] MANONO M S, CORIN K C, WIESE J G. An investigation into the effect of various ions and their ionic strength on the

- flotation performance of a platinum bearing ore from the Merensky reef[J]. Minerals Engineering, 2012, 36/38(1): 231–236.
- [12] CHEN J, LI Y, LONG Q, et al. Improving the selective flotation of jamesonite using tannin extract[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100(1): 54–56.
- [13] BICAK O, EKMEKCI Z, BRADSHAW D J, et al. Adsorption of guar gum and CMC on pyrite[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10): 996–1002.
- [14] HUANG P, CAO M, LIU Q. Selective depression of pyrite with chitosan in Pb-Fe sulfide flotation[J]. Minerals Engineering, 2013, 46/47(1): 45–51.
- [15] WANG Z, XIE X, XIAO S, et al. Adsorption behavior of glucose on pyrite surface investigated by TG, FTIR and XRD analyses[J]. Hydrometallurgy, 2010, 102(1/4): 87–90.
- [16] BOULTON A, FORNASIERO D, RALSTON J. Selective depression of pyrite with polyacrylamide polymers[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 61(1): 13–22.
- [17] YANG F, SUN W, HU Y. QSAR analysis of selectivity in flotation of chalcopyrite from pyrite for xanthate derivatives: Xanthogen formates and thionocarbamates[J]. Minerals Engineering, 2012, 39: 140–148.
- [18] LIU Guang-yi, ZHONG Hong, XIA Liu-yin, et al. Improving copper flotation recovery from a refractory copper porphyry ore by using ethoxycarbonyl thiourea as a collector[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(8): 817–824.
- [19] YUAN L, ZHONG H. Synthesis and reaction with metal ions of a new thionocarbamate[J]. Research on Chemical Intermediates, 2011, 38(3/5): 903–909.
- [20] LIU Guang-yi, ZHONG Hong, XIA Liu-yin, et al. Effect of N-substituents on performance of thiourea collectors by density functional theory calculations[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(4): 695–701.
- [21] 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.
- SUN Wei, YANG Fan, HU Yue-hua, et al. Application of frontier orbital in developing new collectors of chalcopyrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1524–1532.
- [22] 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]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 389–396.
- [23] 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.
- [24] FAIRTHORNE G, FORNASIERO D, RALSTON J. Solution properties of thionocarbamate collectors[J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 46(1): 137–153.
- [25] 蒋明谦. 高等药物化学[M]. 北京: 科学出版社, 1958: 5. JIANG Ming-qian. Advanced pharmaceutical chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1958: 5.
- [26] DONG L Y, ZHU H L, JIAO F, et al. Effect of calcium ions on scheelite flotation using mixed collectors[J]. Separation Science and Technology, 2019, 54(1): 153–162.
- [27] KHOSO S A, HU Y H, LYU F, et al. Selective separation of chalcopyrite from pyrite with a novel non-hazardous biodegradable depressant[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 232: 888–897.
- [28] 魏德洲. 固体物料分选学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 331–356.
- WEI De-zhou. Solid material separation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 331–356.

Effect and mechanism of *o*-butyl S-(1-chloroethyl) carbonodithioate collector in flotation separation of chalcopyrite and pyrite

CHI Xiao-peng^{1,2,3}, GUO Yun-shan^{1,2}, ZHONG Shui-ping^{1,2,3}, ZHONG Wen^{1,2}, LÜ Xu-long⁴

(1. Zijin Mining College, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Zijin Mining Group Joint Research Center for Comprehensive Utilization of Mineral Resources,
Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

3. State Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Low-grade Refractory Gold Resources,
Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghai 364200, China;

4. Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co., Ltd., Xiamen 361000, China)

Abstract: Using butyl sodium xanthate and dichloroethane as raw materials, a new chalcopyrite collector *o*-butyl S-(1-chloroethyl) dithiocarbonate (GC-I) was synthesized. Gas chromatography and infrared spectroscopy analysis show that the agent is a lipid collector with a purity of 90.88%. The pure mineral flotation test compares the collection effect of the new agent GC-I and the commonly used sulfide ore collectors on chalcopyrite and pyrite. The results show that, under the flotation conditions at the slurry pH of 7 and the slurry dosage of 160 mg/L, GC-I can directly float 96.5% of chalcopyrite, and the recovery rate of pyrite is only 12%, which reflects the high selectivity of the new agent GC-I to chalcopyrite. The flotation comparison test of the actual ore of Duobaoshan Copper Mine using GC-I and butyl xanthate show that, under the same conditions, the recovery rates of the two agents for copper are similar. Using GC-I as the collector, the grade of ore copper increases by 17.14%. FT-IR spectroscopy analysis show that GC-I is chemically adsorbed on the surface of chalcopyrite and physically adsorbed on the surface of pyrite, which can achieve better separation of copper and sulfur. The adsorption capacity test results show that, when the pH value is 7, the adsorption capacity of GC-I on the surface of chalcopyrite reaches the maximum value, and the adsorption capacity on the surface of pyrite is less. The change trend of adsorption capacity is consistent with the pure mineral flotation test.

Keywords: new collector; chalcopyrite; flotation separation; pyrite

Foundation item: Project(51874101) supported by National Natural Science Foundation of China; Project supported by Open Fund for Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low Grade Refractory Gold Resources, China; Project(51704153) supported by the Young Scientists Fund of National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-06-17; **Accepted date:** 2021-02-27

Corresponding author: CHI Xiao-peng; Tel: +86-18359198109; E-mail: xiaopengchi@fzu.edu.cn

(编辑 李艳红)