

N,O,S取代2-巯基苯基黄铜矿捕收剂性质影响的第一性原理研究

胡晓蓉¹, 罗雅婧¹, 陈建华¹, 许大洪², 全柏飞²

1. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004;
2. 广西高峰矿业有限责任公司, 广西 河池 547205

中图分类号: TD923+.13; TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0045-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.007

摘要 采用密度泛函理论分析了2-巯基苯并噻唑(MBT)、2-巯基苯基恶唑(MBO)和2-巯基苯基咪唑(MBI)三种螯合捕收剂的电子结构,系统地研究了分别取代N、O、S原子对捕收剂的性质的影响。研究结果表明:MBO费米能级附近主要由硫原子贡献组成, S_1 、 S_2 原子具有较高活性,表现出更强的电子活性,说明MBO的捕收性和选择性比其他两种捕收剂的都强。通过前线轨道计算可知MBO与矿物的相互作用最强,其结果很好地解释了三种螯合捕收剂发生作用的差别。试验中三种螯合捕收剂浮选黄铜矿和黄铁矿时,MBO、MBT、MBI对黄铜矿的回收率依次为88%、63%、42%,对黄铁矿的回收率都小于20%,浮选回收率最好的药剂为MBO。因此取代O原子的捕收剂MBO对黄铜矿的选择性最好,捕收能力更强,浮选回收率也更高。研究结果为进一步认清黄铜矿和黄铁矿的可浮性差异及新药剂开发提供了理论指导参考。

关键词 捕收剂;第一性原理;电子性质;黄铜矿;黄铁矿;浮选

1 前言

矿产资源是重要的非再生自然资源,是人类生存发展和社会持续进步不可缺少的物质基础^[1]。铜是有色金属的重要组成元素之一,在国民经济发展中发挥着关键的支撑作用,为航空、航天、汽车、机械制造、通信、电力、建筑、家电等大多数行业提供了基础材料。随着国家综合实力的增强,我国铜资源未来的需求不断增长,黄铜矿是工业上利用最多的铜矿物之一,常与黄铁矿共伴生,因此黄铜矿和黄铁矿的分离成为铜资源高效开发利用的研究热点。长久以来高选择性浮选捕收剂的开发是解决该问题的关键,这对提高铜资源^[2]的开发利用效率具有至关重要的意义。

巯基类捕收剂的开发对于铜浮选具有理论和实践意义,近些年来它作为新型的硫化矿物浮选药剂因比黄药类药剂拥有更强和更好的选择性和捕收性而受到选矿界关注。常用的巯基类捕收剂对重金属有强烈的捕获能力,是最典型的阴离子型捕收剂,该类捕收剂的

特点是烃链短,分子量小,极性亲固基都含有二硫键,水解后生成含-SH基的产物。印万忠等^[3]采用巯基类捕收剂对黄铁矿的捕收性能进行了研究,李永改等^[4]通过两种巯基化合物捕收剂的命名、制法、性质等进行了分析与研究。巯基类捕收剂应用广泛,而其中的含芳香类巯基螯合剂是优良捕收剂,如2-巯基苯并噻唑(MBT)、2-巯基苯基恶唑(MBO)和2-巯基苯基咪唑(MBI)常用于预富集和浮选铜矿物。崔锦舫^[5]对于此类铜矿捕收剂进行了研究,发现一种新的巯基苯并恶唑类合成药剂对几种复杂矿石中的硫化铜矿物表现出很强的选择捕收作用。刘广义等^[6]对溶液中巯基苯并噻唑、咪唑和恶唑的反应性进行理论研究,发现三者具有强捕收能力和选择性。杨刚等人^[7]通过巯基类浮选药剂电子结构及其与金属离子作用的量子化学研究比较了与金属离子作用的强弱顺序。然而,对于这类螯合剂取代原子的差异与铜矿浮选效率的相关性研究成果较少。运用密度泛函理论来模拟计算药剂的捕收性能将是一种有效的手段。

收稿日期:2022-02-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51874106);区域创新发展联合基金项目(U20A20269)

作者简介:胡晓蓉,女,广西富川人,在校本科生。

通信作者:陈建华(1971-),男,四川西昌人,教授,博士生导师,主要从事浮选理论与工艺、矿物浮选量子化学、矿产资源综合利用等研究, E-mail: jhchen@gxu.edu.cn。

本文采用密度泛函理论研究了 2-巯基苯并噻唑 (MBT, $C_7H_5S_2N$)、2-巯基苯基恶唑 (MBO, $C_7H_6S_2O$) 和 2-巯基苯基咪唑 (MBI, $C_7H_6S_3$) 三种不同结构的螯合捕收剂的电子结构,分析了取代不同原子后巯基类捕收剂的电子密度、亲核亲电性、态密度以及前线轨道等电子性质的变化及其对捕收剂性能的影响。研究结果对低品位铜矿的高效捕收剂研发具有一定的指导意义。

2 计算方法及模型

2.1 捕收剂结构优化参数

研究中对相同位置分别含 N、O、S 取代的 2-巯基苯基化合物三种结构相似的捕收剂分子进行的计算采用基于密度泛函理论^[8]的 Materials Studio 软件中的 Dmol3 模块完成,首先对药剂分子进行几何结构优化后再进行性质计算,所选取的交换关联泛函采用 GGA-PW91。同时对捕收剂分子进行优化计算采用自旋极化,基组采用 DND 基组。几何优化的收敛精度标准中,能量改变的收敛阈值为 2.0×10^{-5} eV/atom,原子间作用力的收敛阈值为 0.004 Ha/ $\text{\AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$),原子位移的收敛阈值为 0.005 $\text{\AA}$,自洽迭代收敛精度为 1.0×10^{-5} eV/atom,所有原子计算选取全电子基组。几何优化后的三种捕收剂的分子结构如图 1 所示。

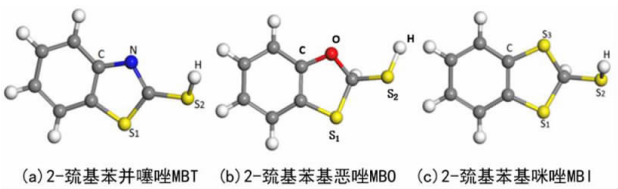


图 1 几何优化后的捕收剂分子结构
Fig. 1 Molecular structure of the collector after geometrical optimization

2.2 矿物晶体结构优化参数

黄铜矿和黄铁矿的晶体结构表面模型^[9]从优化过的体相切出来,进行结构优化后再进行性质计算。本研究采用 Castep 软件对表面进行优化计算的条件设为:黄铜矿和黄铁矿的平面波截断能均选用 280 eV 和 $4 \times 4 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack k 点取样密度,几何优化采用 BFGS 算法。几何优化的收敛标准为:最大能量改变的收敛阈值为 2.0×10^{-5} eV/atom,原子位移的收

敛阈值为 0.002 $\text{\AA}$,原子间作用力的收敛阈值为 0.05 eV/ $\text{\AA}$,晶体内应力收敛标准为 0.1 GPa;自洽迭代收敛精度为 1.0×10^{-5} eV/atom。黄铜矿和黄铁矿的单胞模型如图 2 所示。

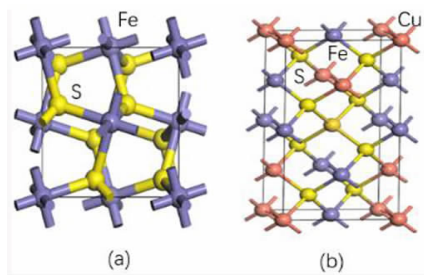


图 2 黄铁矿晶体的单胞模型 (a) 和黄铜矿晶体的单胞模型 (b)
Fig. 2 Monocell model of pyrite crystal (a) and chalcopyrite crystal (b)

对优化好的晶胞和捕收剂分子进行几何结构优化:其计算参数中除 K 点选择 Gamma 点外,其余都与 CASTEP 计算时保持一致,精度设为 Fine,计算前线轨道性质。以上所有的计算都采用了自旋极化 (pin-polarized),并且都在倒易空间中进行。

3 结果及讨论

3.1 取代原子对捕收剂几何结构的影响

表 1 为捕收剂分子中原子取代后几何结构的变化参数。三种螯合捕收剂的环状结构极其相似,不同的地方是与环状相连接的原子,MBT、MBO、MBI 环状结构分别连接的原子是:氮原子、氧原子、硫原子。键长决定键的牢固性,一般来说,键长越短,共价键就越强,键能越大则键越牢固,分子越稳定。元素电负性越大,表示其原子在化合物中吸引电子的能力越强,其中氧原子、氮原子和硫原子的电负性分别为 3.5、3.0、2.5,氧和氮的电负性相对较强,在环状结构中,分别与 N、O、S₃ 相连的 C 原子两者所成的键,键长最大的是 MBI,键长为 1.824 $\text{\AA}$,键长较小的是 MBT 和 MBO,键长分别为 1.527 $\text{\AA}$ 和 1.536 $\text{\AA}$ 。O-C 键的成键电子对比 N-C 键和 S-C 键的成键电子对更靠近中心原子,MBO 中成键电子对之间距离小,O-C 键之间的排斥力大,从而使得环状结构外的键角变小,环状结构内键角变大,MBT 和 MBI 反之。

表 1 三种捕收剂几何结构优化后的性质参数

Table 1 Property parameters of the three collectors after geometric structure optimization

COLLECTOR	Bond length/ $\text{\AA}$			Bond angle/ $\text{\AA}$		
	R(C-S ₁)	R(C-S ₂)	R(C-X)	$\angle(S_1-C-S_2)$	$\angle(S_1-C-X)$	$\angle(S_2-C-X)$
MBT(X = N)	1.799	1.809	1.527	124.990	110.042	124.917
MBO(X = O)	1.830	1.810	1.536	111.099	113.059	111.181
MBI(X = S ₃)	1.824	1.810	1.824	113.820	111.168	113.821

3.2 取代原子对捕收剂 MULLIKEN 电荷布居的影响

表 2 是三种捕收剂部分原子的 Mulliken 电荷布居的变化局部图。由表可见,MBT 中 H 原子和 S₁ 原子主要失去少量电子带正电,电荷分别为 0.30 e 和 0.34 e,而 C 原子、N 原子和 S₂ 原子得到电子,分别带部分负电荷 -0.16 e、-0.36 e 和 -0.02 e。MBO 中 H 原子和 S₁ 原子电荷量分别为 0.34 e 和 0.20 e,均为正而且值较大,C 原子、O 原子和 S₂ 原子因得到少量电子,相应电荷为 0.25 e、0.45 e 和 0.07 e,电荷量都为负且值较小。MBI 与前两者不同,其 H 原子、S₁ 原子和 S₂ 原子均失去部分电子而分别带正电,电荷为 0.29 e、0.21 e 和 0.21 e,而 C 原子和 S₃ 原子由于得到电子带负电,电荷量分别为 0.60 e 和 0.11 e。

由此分析,MBI 中 S₂ 区别于 MBT 和 MBO 电荷量为正,代表其离子性强,则与其他元素之间作用越强,就越容易发生亲核反应。而 N、O、S 这 3 种原子取代对 2-巯基苯基铜捕收剂中同一位置的取代基为 O 的负电荷较大,则 MBO 诱导效应越强,代表成键原子的电子云发生重叠程度越多,两核间电子云密度越大,形成的共价键就越牢固,就越容易发生亲电反应。

表 2 三种捕收剂部分原子的 Mulliken 电荷布居的变化局部图

Table 2 Local plot of Mulliken charge placement of partial atoms of three traps

捕收剂	原子	价轨道电子数		总电子数	电荷/e
		s	p		
 MBT	H	0.70	0.00	0.70	0.30
	C	1.26	2.90	4.16	-0.16
	N	1.72	3.64	5.36	-0.36
	S ₁	1.79	3.87	5.66	0.34
	S ₂	1.81	4.21	6.02	-0.02
 MBO	H	0.66	0.00	0.66	0.34
	C	1.33	2.92	4.25	-0.25
	O	1.86	4.59	6.45	-0.45
	S ₁	1.81	3.99	5.80	0.20
	S ₂	1.81	4.26	6.07	-0.07
 MBI	H	0.71	0.00	0.71	0.29
	C	1.40	3.20	4.60	-0.60
	S ₃	1.81	4.29	6.11	-0.11
	S ₁	1.80	3.99	5.79	0.21
	S ₂	1.80	3.99	5.79	0.21

3.3 取代原子对捕收剂亲核性的影响

亲核性/亲电性直接表征了药剂分子的吸附能力,药剂亲核可以用下 Fukui 指数来表示:

$$f^-(M) = \frac{1}{\Delta N}[\rho_N(M) - \rho_N - \Delta(M)] \tag{1}$$

其中: $f^-(M)$ 表示亲核指数, $\rho(M)$ 表示电荷密度, ΔN 表示增加的电子密度; $f^-(M)$ 值越大,药剂对亲核进攻越敏感,意味着药剂与矿物表面金属离子作用越强。按照 Fukui 函数计算三种捕收剂的亲核性,如图 3 所示。

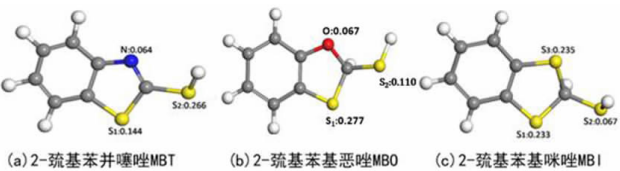


图 3 三种螯合捕收剂的亲核指数
Fig. 3 Nucleophilic indices of the three chelation captors

用 Fukui 函数计算了三种结构相似的螯合捕收剂亲核性^[10],结果表明:三种结构相似的螯合捕收剂亲核性的敏感度存在差异,如图 3(a) 所示,推测出 MBT 分子是因为氮原子的存在,导致 MBT 的硫原子 S₁ 是三种螯合捕收剂中亲核性数值最小的,只有 0.144;从 (b) 图可以看出,MBO 分子中因氧原子的存在,影响分子中硫原子 S₁ 的亲核性的敏感度,敏感程度变强,导致其亲核性越大,更容易与矿物发生反应;MBI 分子则介于两者之间。比较这三种螯合捕收剂的亲核性,可推测出 MBO 分子作为螯合捕收剂与矿物发生作用的效果最佳。

3.4 取代原子对捕收剂前线轨道的影响

三种捕收剂的结构以及 HOMO、LUMO 形状和能量分别如图 4 和图 5 所示。HOMO 的分布形状直观地反映了最高占据轨道上电子在各原子上的分布情况,

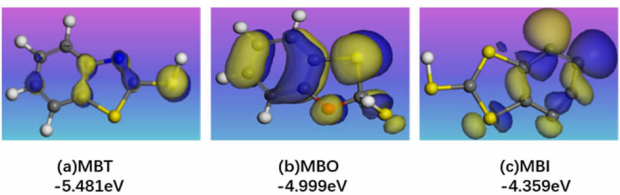


图 4 三种捕收剂的结构以及 HOMO 形状和能量
Fig. 4 Structure of the three traps as well as the HOMO shape and energy

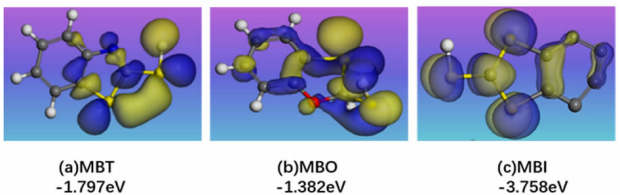


图 5 三种捕收剂的结构以及 LUMO 形状和能量
Fig. 5 Structure of the three traps as well as the LUMO shape and energy

同理 LUMO 的分布形状是最低占据轨道上电子在各原子上的分布情况。HOMO 轨道以不规则形状的阴影表示,分布区域中的蓝色和黄色则表示轨道波函数的相位,蓝色为正,黄色为负;而阴影面积的大小则反映电子在该区域出现的几率密度,面积越大表示电子在该区域出现的几率越大,反之越小。

由此可知,在 MBT 分子中,HOMO 轨道上阴影区域主要分布 S₂ 原子上,说明此处的电子能最高,所受束缚最小,则 S₂ 原子最活泼容易变动;而 LUMO 轨道上阴影区域广泛分布在两个硫原子,其中两个硫原子之间的区域面积最大,说明在这两个硫原子之间容易发生电子转移。在 MBO 分子中,HOMO 和 LUMO 轨道上蓝色区域和黄色区域主要分布在除了 H 原子以外的区域,其中 S₁ 原子占据区域面积最大,则该分子电子转移主要发生在 S₁ 原子上,同时电子聚集的多说明该位置的反应活性高,且反应较为活泼。在 MBI 分子中,HOMO 轨道上 S₁ 原子和 S₂ 原子的阴影区域相对于 LUMO 轨道阴影区域小,说明该分子的 S₁ 原子和 S₂ 原子较不活泼。用前线轨道理论解释三种螯合捕收剂发生作用的差别,发生作用强度从易到难顺序为:2-巯基苯基恶唑(MBO)、2-巯基苯基咪唑(MBI)、2-巯基苯并噻唑(MBT),因此,MBT 分子的捕收性能最弱,MBO 分子最强,MBI 居中。

表 3 MBT、MBO 和 MBI 前线轨道系数

Table 3 Front-line track coefficients of MBT, MBO and MBI

螯合剂	前线轨道	轨道系数
MBT	HOMO	0.000001H 1s,0.000231C 2p, 0.00006N 2p,0.669883S 2p
	LUMO	0.013480H 1s,0.308336C 2s, 0.516410N 2s,0.172697S 3s
MBO	HOMO	0.000014H 1s,0.000364C 2p, 0.000416O 2s,0.816765S 2p
	LUMO	0.002155H 1s,0.027024C 1s, 0.122496O 2p,0.014348S 3p
MBI	HOMO	0.00003H 1s,0.000449C 2p,0.860291S 2p
	LUMO	0.027894H 1s,0.035461C 2p,0.040072S 3p

根据前线轨道理论^[11]的观点,计算出螯合剂 HOMO 轨道和 LUMO 轨道系数,得出在 MBT 的 HOMO 轨道中,系数最大的原子为 0.669 883S 2p 原子,即表示原子中 S 的反应活性较强,而 LUMO 轨道系数最大的原子为 0.516 410N 2s 原子,即表示原子中 N 的反应活性较强;在 MBO 的 HOMO 轨道中,系数最大的原子为 0.816 765S 2p 原子,而 LUMO 轨道系数最大的原子为 0.122 496O 2p 原子,即起主要作用的是 S 原子和 O 原子;在 MBI 的 HOMO 和 LUMO 轨道中,系数最大的原子都是 S 原子,即表明 S 原子对前线轨道作用强,其中

一个系数为 0.860 291,另一个系数为 0.040 072。结果表明,从三组捕收剂中 HOMO 和 LUMO 所对应的原子轨道组合系数,可以看出每个原子对前线轨道的贡献,系数最大的原子反应活性越高,对前线轨道作用越大。

3.5 取代原子对捕收剂态密度的影响

为了确定三种螯合捕收剂中的键合原子,其中分子中的氮原子、氧原子和硫原子对药剂分子的影响作用,分别对这三种螯合捕收剂中的硫原子 S₁ 和 S₂ 分别进行电子态密度的计算,计算参数与几何结构优化参数一致。计算结果如图 6 所示。

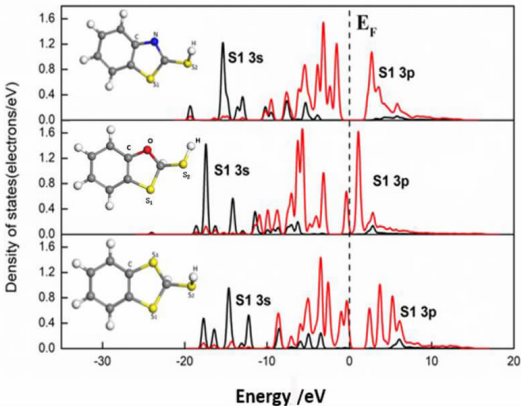


图 6 MBT、MBO 和 MBI 三种螯合捕收剂中硫原子 S₁ 和 S₂ 的态密度

Fig. 6 Densities of states of sulfur atom S₁ and S₂ in MBT, MBO and MBI chelating collectors

态密度^[12]反映了电子在特定能级处的分布,一般而言,越靠近低能级越稳定,活性较强。如图 6 所示,MBT、MBO 和 MBI 三种螯合捕收剂分子的结构相似,但其中 S₁ 原子的态密度却存在较大差异。MBO 中硫原子的态密度比 MBT 和 MBI 中硫原子的更负,并且在费米能级(E_F)附近,MBT 态密度非常小,甚至接近于零,而 MBO 中的硫原子 S₁ 在费米能级附近的态密度最大,接近于 0.54 eV,MBI 在费米能级处的态密度分子次于 MBO,接近于 0.28 eV。费米能级附近的态密度代表了电子的活性大小,因此, MBO 中硫原子 S₁ 的反应活性最强,氧原子的存在对硫原子 S₁ 没有抑制作用,所以硫原子不稳定,活性较强,而在 MBT 中氮原子的存在,抑制了硫原子 S₁,使得 MBT 中的硫原子 S₁ 相对稳定,活性较弱,同理在 MBI 中的 S₂,抑制了 S₁ 原子,所以其较稳定活性较弱,这与前线轨道研究结果一致。

如图 7 所示,MBO 中的硫原子 S₂ 的态密度比 MBT 和 MBI 中的硫原子 S₂ 更负,并且在费米能级(E_F)附近,MBT 态密度非常小,甚至接近于零,而 MBO 中的硫原子 S₂ 在费米能级附近的态密度最大,接近于 1.52

eV, MBI 在费米能级处的态密度分子次于 MBO, 接近于 1.12 eV, 因此, MBO 中 S₂ 原子的反应活性最强。

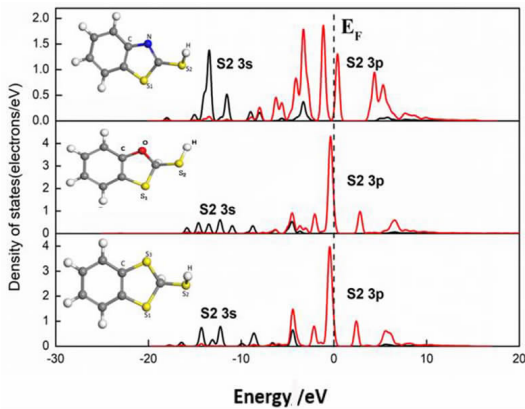


图 7 MBT、MBO 和 MBI 三种螯合捕收剂中硫原子 S₁ 和 S₂ 的态密度
Fig. 7 Densities of states of sulfur atom S₁ and S₂ in MBT, MBO and MBI chelating collectors

对于三种螯合捕收剂分子而言,在费米能级附近的 -2 ~ 0.5 eV, 硫 S₁ 和硫 S₂ 的态密度不同 (如图 6 和图 7 所示), 这是由于硫原子 S₁ 与两个碳原子相连, 硫原子 S₂ 与氢原子相连的缘故; 硫 S₂ 在费米能级处的态密度大于硫 S₁, 表明与氢原子相连的硫原子 S₂ 的电子活性比与两个碳原子相连的硫原子 S₁ 更强。在 -8 ~ -1 eV 之间分子的硫 S₁ 和硫 S₂ 的态密度也不相同, 其中, 与氢原子相连的硫原子 S₂ 在 -7 ~ -5 eV 附近发生了较强的 s、p 轨道杂化作用, 有两次高峰阶段, 而与两个碳原子相连的硫原子 S₁ 的轨道杂化作用相对较弱只有一次高峰阶段; 根据研究结果, 硫原子与过渡金属的成键作用主要发生在 -8 ~ -1 eV 之间, 因此与氢原子相连的硫原子 S₂ 的杂化作用能够促进 MBO、MBT 和 MBI 三种螯合捕收剂与矿物表面的作用。

在三种螯合捕收剂分子中, MBO 分子中的硫原子 S₁、S₂ 的态密度比其他两个分子中硫原子 S₁、S₂ 的态密度大。对 MBO 单独分析, MBO 分子中的硫原子 S₂ 的态密度比硫原子 S₁ 更大, 并且在费米能级 (E_F) 附近, 硫原子 S₂ 的态密度是最大的, 而硫原子 S₁ 在费米能级附近的态密度相对较小。费米能级附近的态密度代表了电子的活性大小, 这是因为费米能级是全空间和全电子的象征。费米能级表示电子的平均电化学电势。费米能级附近的电子和轨道最活跃, 电子转移首先发生在费米能级。因此, MBO 分子中与氢原子相连的硫原子 S₂ 的反应活性最强, 硫原子 S₂ 是 MBO、MBT 和 MBI 分子与矿物表面相互作用的键原子。

对于 MBO 而言, 在费米能级附近, MBO 的电子态密度^[13] 和其他 2 种捕收剂的有明显不同, 其态密度平缓, 表现较强的离域性, 且在 -8 ~ -5 eV 区间, MBO

的态密度相对最大, 表现出更强的电子活性, 说明 MBO 的捕收性和选择性比其他两种捕收剂的都强。

3.6 捕收剂对黄铜矿和黄铁矿的作用

前线轨道理论^[14] 认为, 分子的许多性质主要是由分子中的前线轨道决定的, 即最高占位分子轨道 (HOMO) 和最低占位分子轨道 (LUMO)。一种反应物的最高占据分子轨道 (HOMO) 与另一种反应物的最低占据分子轨道 (LUMO) 能量差的绝对值 (ΔE) 越小, 分子间的相互作用越有利。三种捕收剂与黄铁矿和黄铜矿^[15] 作用的前线轨道能量见表 4。

表 4 矿物及三种捕收剂的前线轨道能量
Table 4 Frontier orbital energies of minerals and three collectors

	前线轨道能量/eV		黄铜矿轨道能量差/eV		黄铁矿轨道能量差/eV	
	HOMO	LUMO	ΔE ₁	ΔE ₂	ΔE ₁	ΔE ₂
MBT	-5.481	-1.797	3.825	0.598	4.498	0.442
MBO	-4.999	-1.382	4.24	0.116	4.913	0.924
MBI	-4.359	-3.758	1.864	0.524	2.537	1.564
黄铜矿 [*]	-5.622	-4.883	-	-	-	-
黄铁矿 [*]	-6.295	-5.923	-	-	-	-

注: ΔE₁ = |E(HOMO^{MINERAL}) - E(LUMO^{COLLECTOR})|; ΔE₂ = |E(HOMO^{COLLECTOR}) - E(LUMO^{MINERAL})|。

三种捕收剂 HOMO 轨道与矿物 LUMO 轨道的能量差值 (ΔE₂) 都小于矿物 HOMO 轨道与三种捕收剂 LUMO 轨道作用的能量差值 (ΔE₁), 说明这两种反应物质的能力作用在一起时更强, 根据福井谦一的前线轨道理论, 说明电子从三种捕收剂的 HOMO 轨道转移至矿物的 LUMO 轨道, 三种捕收剂是给电子体, 矿物是电子受体。由黄铜矿和黄铁矿 ΔE₂ 数据可知, MBO 与两者的作用相对较强, MBI 次之, MBT 与其发生作用最弱, 则这三种捕收剂发生作用的强度从易到难顺序为:

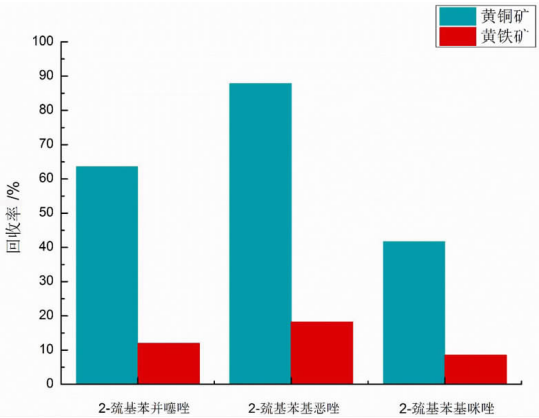


图 8 在用 MBT、MBO 和 MBI 浮选黄铜矿和黄铁矿时, 杂化原子的改变对浮选回收率的影响
Fig. 8 Influence of the change of hybridized atoms on flotation recovery of chalcopyrite and pyrite by MBT, MBO and MBI

MBO、MBI、MBT。与其他两种捕收剂相比, MBO 的 HOMO 轨道与黄铜矿和黄铁矿 LUMO 轨道的能量差较小, 这说明 MBO 比 MBT 和 MBI 更容易在矿物表面发生吸附作用。

图 8 试验结果表明, 三种化合物 MBT、MBO 和 MBI 都可以作为与矿物表面上金属阳离子^[15] Cu^+ 结合的螯合剂^[16], 在这些分子的相同位置上都有硫原子和碳原子, 它们都是位于在适于螯合的位置上, 不同的是取代的杂化原子分别是氮原子、氧原子和硫原子。这些杂化原子也位于螯合的位置上, 或位于可改变药剂强度和选择性的位置上, 而这三种药剂的浮选活性顺序与化合物中的杂化原子的影响有关。试验数据表明, MBO、MBT、MBI 对黄铜矿的回收率依次为 88%、63%、42%, 对黄铁矿的回收率都小于 20%, 因此 MBT、MBO 和 MBI 都可以作为优良的捕收剂, 尤其是 MBO 浮选回收率最高, 对黄铜矿和黄铁矿的选择性最好, 即螯合官能团中含有氧原子的化合物是浮选黄铜矿和黄铁矿矿物的较有效捕收剂^[17]。

4 结论

(1) 用前线轨道理论解释了三种螯合捕收剂发生作用的差别, 作用强度从易到难顺序为: MBO、MBI、MBT。

(2) MBO 费米能级附近主要由硫原子贡献组成, S_1 、 S_2 原子具有较高活性, 因此表现出更强的电子活性, 说明 MBO 的捕收性和选择性比其他两种捕收剂的都强。

(3) 三种螯合捕收剂浮选黄铜矿和黄铁矿时, MBO、MBT、MBI 对黄铜矿的回收率依次为 88%、63%、42%, 对黄铁矿的回收率都小于 20%, 浮选回收率最高的是 MBO, MBO 是三种螯合捕收剂中最好的药剂。

参考文献:

- [1] 王京. 矿产资源的综合开发利用研究[J]. 西部资源, 2020, 4(5): 191–193.
WANG J. Study on comprehensive development and utilization of mineral resources [J]. West Resources, 2020, 4(5): 191–193.
- [2] 张玲, 冉文春, 袁增伟. 人类圈铜循环格局演变及趋势[J]. 资源科学, 2021, 43(3): 513–523.
ZHANG L, RAN W C, YUAN Z W. Evolution and trend of copper cycle pattern in anthroposphere [J]. Resource science, 2021, 43(3): 513–523.
- [3] 印万忠, 王纪镇, 吴凯, 等. 巯基类捕收剂对黄铁矿的捕收性能研究[C]//中国矿业科技文汇, 马鞍山: 金属矿山编辑部, 2013: 275–278.
YIN W Z, WANG J Z, WU K, et al. Study on the performance of sulfhydryl collectors on pyrite [C]// China Mining Science and Technology Review, 2013: 275–278.
- [4] 李永改, 安均, 张鹏. 两种巯基化合物捕收剂的分析与比较[J]. 科技信息, 2010(23): 625–626.
LI Y G, AN J, ZHANG P. Analysis and comparison of two sulfhydryl

- compounds as collectors [J]. Science and Technology Information, 2010 (23): 625–626.
- [5] 崔锦舫. 一种新螯合捕收剂与硫化铜矿物的作用机理[J]. 国外金属矿选矿, 1994, 31(5): 9.
CUI J F. Mechanism of action of a new chelating collector with copper sulfide minerals [J]. Metallic ore dressing abroad, 1994, 31(5): 9.
- [6] 刘广义, 詹金华, 钟宏, 等. 溶液中巯基苯并噻唑、咪唑和恶唑反应性的理论研究[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(11): 6.
LIU G Y, ZHAN J H, ZHONG H, et al. The Chinese journal of nonferrous metals, 2010, 20(11): 6.
- [7] 杨刚, 龙翔云. 巯基类浮选药剂电子结构及其与金属离子作用的量子化学研究[J]. 高等学校化学学报, 2001(1): 86–90.
YANG G, LONG X Y. Electronic structure of sulfhydryl flotation reagents and their interaction with metal ions in Quantum chemistry [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001(1): 86–90.
- [8] 陈建华. 有色金属硫化矿浮选密度泛函理论研究[Z]. 南宁: 广西大学, 2015–03–01.
CHEN J H. Research on density Functional Theory of flotation of non-ferrous sulphide ore [Z]. Nanning: Guangxi University, 2015–03–01.
- [9] 李玉琼, 陈建华, 陈晔, 等. 黄铁矿(100)表面性质的密度泛函理论计算及其对浮选的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4): 919–926.
LI Y Q, CHEN J H, CHEN Y, et al. Calculation of Surface Properties of Pyrite (100) by Density Functional Theory and its Influence on flotation [J]. Journal of China nonferrous metals, 2011, 21(4): 919–926.
- [10] 陈建华, 王进明, 龙贤源, 等. 硫化铜矿物电子结构的第一性原理研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(12): 3612–3617.
CHEN J H, WANG J M, LONG X H, et al. First-principles study on electronic structure of copper sulfide minerals [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(12): 3612–3617.
- [11] 陈建华. 硫化矿物浮选固体物理研究[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2015. 10.
CHEN J H. Changsha: Central South University Press, October 2015. (in Chinese)
- [12] 卢绿荣. 浮选捕收剂分子态密度及其与金属离子螯合作用研究[D]. 南宁: 广西大学, 2018.
LU L R. Research on molecular density of flotation collector and its chelation with metal ions [D]. Nanning: Guangxi University, 2018.
- [13] 卢绿荣, 陈建华, 李玉琼. 硫化矿浮选捕收剂分子结构与性能的电子态密度研究[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(7): 1482–1490.
LU L R, CHEN J H, LI Y Q. Molecular structure and properties of flotation collector for sulfide ore by electron state density [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(7): 1482–1490.
- [14] 李玉琼, 陈建华, 陈晔, 等. 杂质对黄铁矿电子性质及反应活性影响的密度泛函理论研究(英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1887–1895.
LI Y Q, CHEN J H, CHEN Y, et al. Density functional theory study on the effect of impurities on the electronic properties and reactivity of pyrite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1887–1895.
- [15] P. K. 阿克尔曼, 陈小宏. 用螯合剂作为硫化铜矿物和黄铁矿浮选的捕收剂[J]. 国外金属矿选矿, 2000(1): 28–35.
P. K. Ackerman, CHEN X H. Application of chelating agent as collector for flotation of copper sulfide and pyrite [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000(1): 28–35.
- [16] 卫召, 孙伟, 韩海生, 等. 金属基捕收剂配体结构优化研究[J]. 金属

矿山,2021,4(6):44 – 51.

WEI Z, SUN W, HAN H S, et al. Research on structure optimization of Metal – based collector ligand [J]. Metal Mine, 2021, 4(6):44 – 51.

选矿,2000,37(12):22 – 24 + 14.

D. Funecillo. Selective collector for separation of copper sulfide ore [J]. Mineral processing of metal ore abroad, 2000, 37(12): 22 – 24 + 14.

[17] D. 福内西罗. 用于硫化铜矿分离的选择性捕收剂[J]. 国外金属矿

First – principles Study on the Effect of N,O,S Substituted 2 – Mercaptophenyl Collectors

HU Xiaorong¹, LUO Yajing¹, CHEN Jianhua¹, XU Dahong², QUAN Baifei²

1. College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;
2. Guangxi Gaofeng Mining Co. LTD, Hechi 547205, Guangxi, China

Abstract: The electronic structures of 2 – mercaptobenzothiazole (MBT), 2 – mercaptobenzothiazole (MBO) and 2 – mercaptobenzothiazole (MBI) chelated collectors were analyzed by density functional theory. The effects of substituting N, O and S atoms on the properties of the collectors were systematically studied. The results show that MBO is composed of sulfur atoms near the Fermi level. S1 and S2 atoms are highly active and exhibit stronger electronic activity, indicating that MBO has stronger collection and selectivity than other two kinds of collectors. The interaction between MBO and minerals is the strongest through frontier orbit calculation, which can well explain the difference of the three chelating collectors. In the experiment, when three chelating collectors flotation chalcopyrite and pyrite, the recovery of chalcopyrite by MBO, MBT and MBI is 88% , 63% and 42% respectively, and the recovery of pyrite is less than 20% . The best flotation recovery reagent is MBO. Therefore, the collector MBO replacing O atom has the best selectivity for chalcopyrite, with stronger collecting ability and higher flotation recovery. The results provide theoretical guidance for further understanding the difference of flotation ability between chalcopyrite and pyrite and the development of new reagents.

Keywords: collector; first principles; electronic properties; chalcopyrite; pyrite; flotation

引用格式:胡晓蓉,罗雅婧,陈建华,许大洪,全柏飞. N,O,S 取代 2 – 巯基苯基黄铜矿捕收剂性质影响的第一性原理研究[J]. 矿产保护与利用,2022,42(1):45 – 51.

HU Xiaorong, LUO Yajing, CHEN Jianhua, XU Dahong, QUAN Baifei. First – principles study on the effect of N,O,S substituted 2 – mercaptophenyl collectors [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 45 – 51.