

新型含硫杂环抑制剂在钼铅分离中的应用及其量子化学分析

刘崇峻¹, 吴桂叶¹, 马艳红¹, 卢通¹, 刘慧南¹, 赵志强¹, 朱阳戈¹, 钟在定², 安耿², 陈丽娟²

1. 矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160;
2. 金堆城钼业股份有限公司, 陕西 西安 710077

中图分类号: TD923⁺.14; TD952.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0075-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.011

摘要 传统钼铅分离过程中使用磷诺克斯作为抑制剂, 存在毒性大、污染严重等问题。为了降低金堆城钼精矿中铅的含量, 对比了毒性较弱的巯基丙醇、L-半胱氨酸、1,3-氧硫杂戊环-羧酸、硫普罗宁的铅抑制效果, 并对抑制剂用量进行了考察, 经过比较选取1,3-氧硫杂戊环-羧酸作为金堆城钼铅混合精矿的抑制剂。经过条件试验, 最终确定在再磨细度-38 μm占80%时, 经过一次粗选、五次精选, 可以获得钼品位52.20%、回收率85.01%、含铅0.010%的钼精矿产品, 其效果与磷诺克斯相当。采用配位化学以及密度泛函理论计算了方铅矿和辉钼矿的前线轨道特征, 并通过对方铅矿和辉钼矿中金属位点的前线轨道特征进行分析指出, 钼铅分离抑制剂的前线轨道对称性是影响抑制剂选择性的关键。

关键词 钼铅分离; 方铅矿; 抑制剂; 浮选; 前线轨道; 密度泛函理论; 配位化学

引言

钼是重要的工业金属元素, 被称为“工业味精”, 在国民经济中占有重要的地位^[1]。我国钼资源丰富, 钼矿大型矿床多, 其中陕西金堆城钼业、河南栾川洛阳钼业、中铁伊春鹿鸣矿业、吉林大黑山钼矿等均属于世界级规模的大型矿山^[2]。

随着社会的发展, 工业对钼精矿质量要求逐年上升, 然而由于钼资源的不断开采, 我国钼矿品质逐年下降。铅是影响钼精矿品质的主要元素, 20世纪60年代起, 国外就开始使用磷诺克斯进行钼精矿降铅研究并取得了不错的效果, 到目前为止磷诺克斯仍是最有效的方铅矿抑制剂^[3]。

由于磷诺克斯属于剧毒试剂, 并且在配制过程中会释放大量的硫化氢, 从而恶化生产环境, 造成工业事故^[4], 因此, 亟需新型方铅矿抑制剂取代磷诺克斯。

近年来, 方铅矿的抑制剂主要为无机抑制剂、有机抑制剂以及组合抑制剂三大类^[5-17]。无机抑制剂主要以重铬酸盐为主。有机抑制剂种类较多, 陈建华开发了一种小分子抑制剂 ACS^[18], 蒋玉仁开发了一种新型

小分子有机抑制剂 DPS^[19], 张泽强用工业副产品生产了一种多羟基硫代磷酸盐对方铅矿产生了较好的抑制效果^[20]。此外, 组合抑制剂主要为硫代硫酸钠 + 硫酸亚铁、聚合硫酸铁 + 甘油、亚硫酸盐 + 硫酸锌、糊精 + 二氧化硫等^[21-22]。

抑制剂在矿物表面的选择性吸附是矿物分离的关键。矿物表面金属离子是抑制剂与矿物主要作用的活性位点^[23], 研究其与抑制剂的作用机理对抑制剂的分子设计具有重要的意义。经过长时间的探索, 科研人员提了溶度积假说^[24]、分子吸附假说^[25]、静电吸附模型^[26]以及电化学模型^[27], 并根据这些理论对抑制剂的分子设计进行指导, 推动了浮选科学的发展。但是上述理论仍将矿物表面的金属离子简化为自由离子, 并未充分考虑矿物晶体化学的影响, 对抑制剂与矿物表面作用的微观机理并未形成深入考虑。

近年来, 密度泛函理论被引入到矿物浮选领域中。在研究中, 科研人员发现晶格缺陷和表面空间结构对硫化矿物表面性质和药剂吸附有着重要的影响^[28-30], 以及矿物表面水化环境对药剂在矿物表面的吸附也有着非常重要的影响^[31-32], 这些都表明药剂与矿物表面

收稿日期: 2022-2-20

基金项目: 矿冶科技集团有限公司院基金(02-2010); 国家自然科学基金(U20A20269)

作者简介: 刘崇峻(1985-), 男, 天津人, 博士, 工程师, 主要从事矿物综合利用研究, E-mail: liuchongjun@bgrimm.com。

通信作者: 吴桂叶(1982-), 女, 河北省人, 博士, 工程师, 主要从事矿物综合利用研究, E-mail: wuguiye@bgrimm.com。

金属离子的作用不仅与金属离子性质相关,还与其所处环境相关。陈建华根据配位化学理论和晶体紧密堆积模型,采用浮选密度泛函理论计算方法系统讨论了不同约束条件对金属离子电荷、亲电性、轨道活性等性质的影响,探讨了不同约束环境下矿物与药剂作用的差异,研究结果对于矿物浮选理论研究及药剂分子设计具有重要的参考和借鉴意义^[23]。

本文针对金堆城高铅钼矿,采用配位化学和密度泛函理论计算考察方铅矿和辉钼矿表面金属位点前线轨道特征,考察不同结构含硫抑制剂对钼铅分离的影响,并采用金堆城钼铅混合精矿对其进行验证试验。

1 试验

1.1 矿石性质

本论文采用金堆城钼粗精矿矿浆作为原料,并对其进行了多元素分析,结果见表 1。

表 1 原料多元素分析结果 /%

元素	Mo	Fe	Pb	Zn	Cu	K ₂ O	Na ₂ O
含量	16.61	8	0.21	0.23	1.04	2.39	0.38
元素	P	S	CaO	Ti	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
含量	0.052	18.21	2.32	0.24	1.24	40.25	7.97

表 2 矿石的矿物组成及相对含量 /%

矿物名称	含量	矿物名称	含量
辉钼矿	27.69	石英	33.19
黄铁矿	17.18	钾长石	13.58
闪锌矿	0.34	钠长石	3.22
黄铜矿	2.98	磷灰石	0.28
方铅矿	0.24	其他	0.89
金红石	0.41		

通过表 1 和表 2 可以看出,钼精矿中的矿物主要为辉钼矿、石英、方铅矿、黄铁矿,另有少量的其他脉石、黄铜矿、闪锌矿等。

通过工艺矿物学研究可知,原料中辉钼矿的粒度相对较细,一般在 0.01 ~ 0.04 mm 之间,偶有超过 0.05 mm 的颗粒。辉钼矿绝大部分以单体形式产出,部分与脉石矿物连生,少量与金属硫化物连生。铅主要以方铅矿的形式产出,偶见硫铜铋铅矿。方铅矿粒度较细,主要分布在 0.02 mm 以下,少量可达 0.03 mm。方铅矿多以单体形式产出,部分方铅矿与辉钼矿连生,少量与与其他金属硫化物以及脉石矿物连生。

1.2 试验药剂

为考察不同结构分子在钼铅分离过程中的效果,

选取了巯基丙醇、L-半胱氨酸^[33]、硫普罗宁^[34]以及具有富电子体系的五元杂环化合物 1,3-氧硫杂戊环-羧酸 4 种具有较好抑制效果的硫化矿有机抑制剂,考察其对金堆城钼粗精矿中方铅矿的抑制效果,其分子结构见表 3。其中,L-半胱氨酸和硫普罗宁分别为市售食品和药品,巯基丙醇为抑菌药物合成中间体,1,3-氧硫杂戊环-羧酸大鼠经口毒性大于 2 000 mg/kg,属于弱毒性化学品。

表 3 分子结构示意图

Table 3 Molecular structures of depressant reagents

抑制剂	分子结构
巯基丙醇	
L-半胱氨酸	
1,3-氧硫杂戊环-羧酸	
硫普罗宁	

1.3 试验方法

使用球磨机在磨矿质量浓度为 50% 的条件进行球磨,磨矿细度为 -38 μm 占 80%,矿物单体解离度在 90%。

钼精矿抑铅试验流程见图 1。

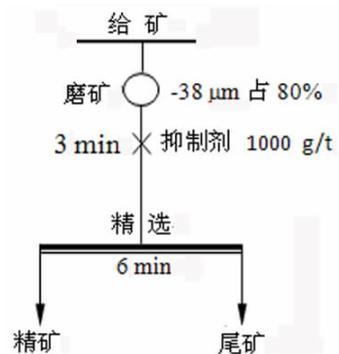


图 1 浮选试验原则流程

Fig. 1 Principles flow sheet of flotation

2 密度泛函计算

本文采用钼、铅金属离子的配位模型^[35],以钼、铅离子为研究对象,铅离子价态设为 +2,钼离子价态设为 +4,配位原子主要考虑硫原子,用以模拟方铅矿和辉钼矿。铅离子的硫配位模型和钼离子的硫配位模型见图 2。

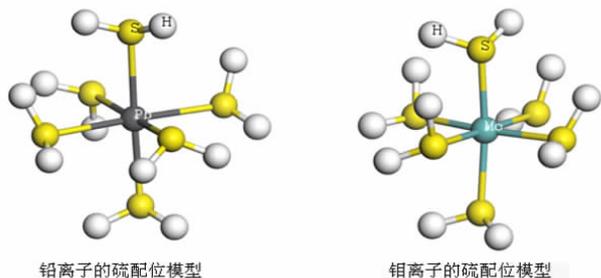


图 2 铅离子配位模型和钼离子配位模型
Fig. 2 The coordination model of lead ion and molybdenum ion

采用基于密度泛函理论的 DMOL3 模块进行不同约束条件下的金属离子性质计算,几何优化的收敛精度为中等,能量改变的收敛阈值为 2.7×10^{-4} eV/atom,原子间作用力的收敛阈值为 0.54 eV · nm,原子位移的收敛阈值为 0.005 nm;自洽迭代收敛精度为 1.0×10^{-4} eV/atom;原子自旋状态多极展开为八极,密度混合电荷为 0.2,密度混合自旋值为 0.5,DIIS 大小为 6,拖尾效应值为 0.1 eV,经过测试选取 GGA - RPBE 泛函和 DNP3.5 基组,所有原子计算选取全电子,并同时考虑自旋极化。

3 结果与讨论

3.1 钼铅分离试验

3.1.1 抑制剂种类试验

目前,钼铅分离过程中主要使用的抑制剂为磷诺克斯,为初步了解新型抑制剂抑制能力,在抑制剂用量 1 000 g/t 的条件下,将 4 种新型抑制剂与磷诺克斯对钼铅分离效果的对比,试验结果见图 3,由图 3 结果可知,巯基丙醇、L-半胱氨酸和硫普罗宁作为抑制剂,钼铅分离效果并不理想,钼精矿中铅品位和回收率较高,而使用 1,3-氧硫杂戊环-羧酸和磷诺克斯作

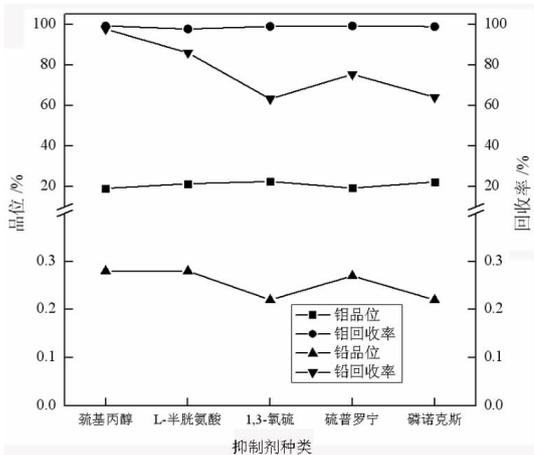


图 3 抑制剂种类试验结果
Fig. 3 Results of different depressors

为钼铅分离抑制则能获得较好的分离效果,因此,本文选择使用 1,3-氧硫杂戊环-羧酸作为钼铅分离抑制剂进行研究。

3.1.2 抑制剂用量试验

抑制剂用量试验结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着抑制剂用量的增加,钼精矿中铅回收率都不断地降低,当抑制剂用量达到 1 000 g/t 时,钼精矿中钼品位为 27.81%、回收率为 98.05%,铅品位为 0.31%、回收率为 63.21%。

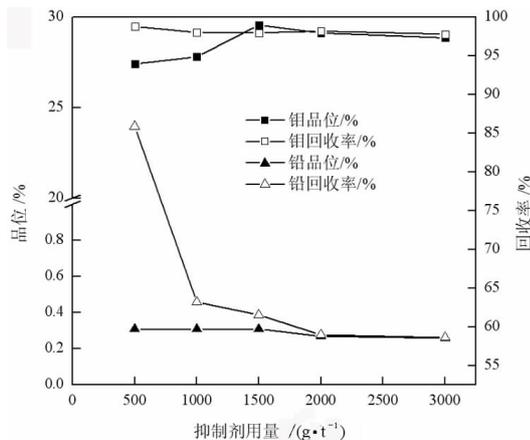


图 4 不同抑制剂用量下的钼精矿指标
Fig. 4 Results of different depressor dosages

3.1.3 开路试验

为了验证抑制剂的钼铅分离效果,在上述试验结果的基础之上,结合现场工艺流程,最终确定一次粗选、五次精选的开路试验流程,试验流程见图 5,结果见表 4。

从表 4 可以看出,使用新型抑制剂 1,3-氧硫杂戊环-羧酸在开路试验中可以获得钼品位 52.20%、钼

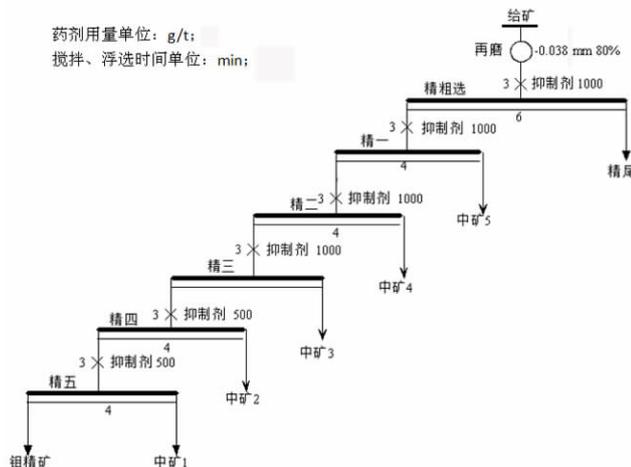


图 5 开路浮选原则流程
Fig. 5 Flotation flowsheet of the open circuit

回收率 85.01%、铅品位 0.010%、铅回收率 1.10% 的钼精矿,与使用磷诺克斯作为抑制剂所得到的钼精矿

质量相当,实现了在钼铅分离过程中对磷诺克斯的有效替代。

表 4 钼精矿降铅工艺开路试验结果

/ %

Table 4 Results of open circuit for lead reduction in molybdenum concentrate

抑制剂种类	产品名称	作业产率	品位				作业回收率			
			Cu	Mo	Pb	SiO ₂	Cu	Mo	Pb	SiO ₂
1,3-氧硫杂 戊环-羧酸	钼精矿	24.07	0.057	52.20	0.010	5.74	1.03	85.01	1.10	3.65
	中矿 1	1.60	0.27	29.26	0.33	30.12	0.33	3.16	2.43	1.27
	中矿 2	5.40	0.69	5.68	0.38	58.52	2.80	2.08	9.42	8.34
	中矿 3	3.08	2.54	15.90	0.75	38.31	5.91	3.31	10.46	3.11
	中矿 4	5.87	4.89	5.96	0.82	41.03	21.72	2.37	21.77	6.35
	中矿 5	20.92	2.10	1.21	0.30	54.09	33.25	1.71	28.31	29.84
	精尾	39.07	1.18	0.89	0.15	46.03	34.95	2.36	26.52	47.44
	给矿	100.00	1.32	14.78	0.22	37.91	100.00	100.00	100.00	100.00
磷诺克斯	钼精矿	24.41	0.044	51.92	0.010	5.34	0.84	85.20	1.08	3.41
	中矿 1	1.13	0.21	23.96	0.069	31.81	0.19	1.82	0.35	0.94
	中矿 2	5.62	0.41	7.58	0.11	52.30	1.78	2.86	2.73	7.69
	中矿 3	3.39	1.49	19.23	0.25	36.75	3.89	4.38	3.81	3.26
	中矿 4	4.56	3.83	4.14	0.61	44.93	13.51	1.27	12.40	5.36
	中矿 5	20.57	2.07	1.46	0.37	54.38	32.87	2.01	33.32	29.28
	精尾	40.33	1.51	0.91	0.26	47.43	46.92	2.45	46.32	50.06
	给矿	100.00	1.29	14.87	0.23	38.21	100.00	100.00	100.00	100.00

3.2 量子化学分析

3.2.1 新型抑制剂与矿物作用的前线轨道能量

在前线轨道理论中,分子之间的最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)的能量差越小越有利于分子之间发生相互作用。表 5 为三种抑制剂与方铅矿和辉钼矿的前线轨道能量计算结果。

表 5 前线轨道分析

/ eV

Table 5 The analysis of frontier molecular orbitals

前线 轨道能	巯基 丙醇	L-半胱 氨酸	1,3-氧硫杂 戊环-羧酸	硫普 罗宁	方铅矿	辉钼矿
$E(\text{HOMO})$	-5.215	-5.540	-5.479	-6.044	-11.464	-22.612
$E(\text{LUMO})$	-1.077	-2.331	-2.113	-2.745	-9.253	-22.146
ΔE_1	4.038	3.68	3.774	3.656		
ΔE_2	10.387	9.933	9.351	9.724		
ΔE_3	16.931	16.573	16.667	16.549		
ΔE_4	21.535	21.081	20.499	20.872		

注: $\Delta E_1 = |E_{(\text{HOMO}-\text{药剂})} - E_{(\text{LUMO}-\text{方铅矿})}|$; $\Delta E_2 = |E_{(\text{HOMO}-\text{方铅矿})} - E_{(\text{LUMO}-\text{药剂})}|$; $\Delta E_3 = |E_{(\text{HOMO}-\text{药剂})} - E_{(\text{LUMO}-\text{辉钼矿})}|$; $\Delta E_4 = |E_{(\text{HOMO}-\text{辉钼矿})} - E_{(\text{LUMO}-\text{药剂})}|$ 。

从表 5 可以看出,抑制剂最高占据轨道能量与矿物最低空轨道能量差的绝对值小于矿物最高占据轨道

能量与抑制剂最低空轨道能量差的绝对值,这表示,抑制剂在矿物表面吸附的过程中,主要是药剂分子的 HOMO 轨道与矿物的 LUMO 轨道发生作用,抑制剂将电子转移到矿物表面。此外,四种抑制剂与方铅矿的前线轨道能量差值要小于抑制剂与辉钼矿的前线轨道能量差值。因此,这 4 种药剂对方铅矿的抑制作用要大于对辉钼矿的抑制剂作用。

从表 5 可知,巯基丙醇的 ΔE_1 大于其他三种药剂的 ΔE_1 ,这表示巯基丙醇在方铅矿表面的吸附能力最弱,这与药剂筛选结果试验相符。此外,硫普罗宁 $\Delta E_1 < \text{L-半胱氨酸} \Delta E_1 < 1,3\text{-氧硫杂戊环-羧酸} \Delta E_1$,说明硫普罗宁在方铅矿表面的吸附能力要大于 L-半胱氨酸大于 1,3-氧硫杂戊环-羧酸,这与药剂筛选结果并不相符。

通过以上分析可以了解,抑制剂与矿物之间前线轨道能量的相互匹配只是抑制剂与矿物发生作用的必要条件。根据前线轨道理论,分子之间发生相互作用,除了要能量匹配之外,还需要轨道之间对称性的匹配。

3.2.2 抑制剂与矿物的前线轨道对称性匹配分析

在前线轨道理论中,参与反应的两个分子必须要满足三个条件:(1)对称性原则,即参与反应的分子轨道对称性要匹配;(2)能量相近原则,即参与反应的分子轨道能量要相近;(3)轨道最大重叠原则,即参与反应的分子在可能的情况下采用波函数角度部分最大处

重叠。

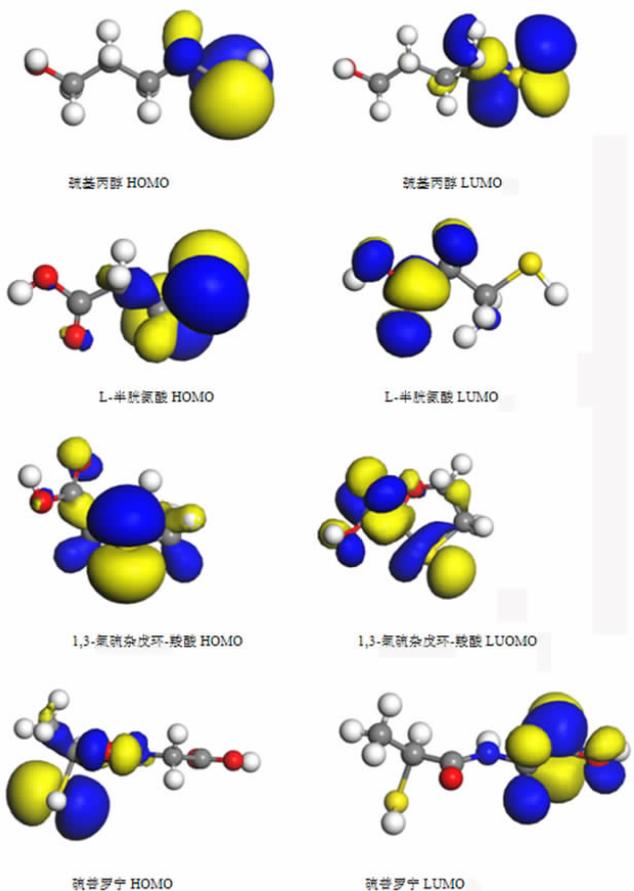


图 6 抑制剂前线轨道
Fig. 6 Frontier orbit of depressor

由图 6 可以看出,四种抑制剂的 HOMO 轨道基本相似,在 HOMO 轨道上具有孤对电子,能够和矿物表面的金属离子空轨道形成配位键。由于四种抑制剂的 HOMO 轨道相似,与矿物作用时对称性相似,不会出现匹配性差异,都能吸附在矿物表面。但是,1,3-氧硫杂戊环-羧酸的 LUMO 与其他三种抑制剂的 LUMO 则

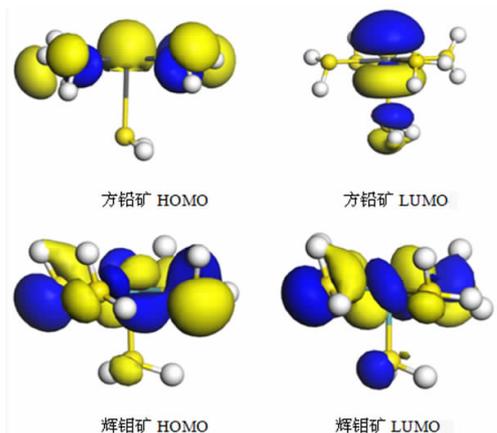


图 7 方铅矿和辉钼矿前线轨道
Fig. 7 Frontier orbit of galena and molybdenite

完全不同,其他三种抑制剂的 LUMO 轨道具有“肩并肩”的性质,是 π 轨道,而 1,3-氧硫杂戊环-羧酸的 LUMO 轨道则为“头碰头”是 σ 轨道。

图 7 是方铅矿和辉钼矿表面最高占据轨道和最低空轨道形状,从图形上可以看出,巯基丙醇、L-半胱氨酸、硫普罗宁的 LUMO 和方铅矿的 HOMO 对称性不匹配,难以进行有效重叠,因此,这三种抑制剂难以和方铅矿形成反馈 π 键;并且,L-半胱氨酸和硫普罗宁的 LUMO 并不在硫原子上,不能与方铅矿形成反馈 π 键,因此相互作用较弱,抑制能力不强。1,3-氧硫杂戊环-羧酸的 LUMO 与方铅矿的 HOMO 对称性匹配,可以进行较大程度的有效重叠,形成反馈 π 键,因此,1,3-氧硫杂戊环-羧酸能够有效吸附在方铅矿表面,形成较强的抑制作用。

4 结论

(1) 针对金堆城钼粗精矿性质,采用新型抑制剂,通过试验条件探索,经过一次粗选、五次精选,可以获得钼品位 52.20%、回收率 85.01%、含铅 0.010%、铅回收率 1.10% 的钼精矿产品,其效果与磷诺克斯相当。

(2) 抑制剂与矿物前线轨道能量计算表明,抑制剂与矿物前线轨道能量相近是两者相互作用的必要条件。

(3) 抑制剂与矿物表面金属离子的前线轨道的匹配性是设计钼铅分离抑制剂的重要因素。在分子设计过程中前线轨道形状匹配性也应被充分考虑。

参考文献:

- [1] 贾红秀,高丽梅,姜威. 钼市场 30 年回顾与展望[J]. 中国钼业,2006(1):42-47.
JIA H X, GAO L M, JIANG W. Review of the 30 year's molybdenum market and its prospect[J]. China Molybdenum Industry, 2006(1): 42-47.
- [2] 杜科让. 我国钼矿资源开采利用现状及存在的问题分析[J]. 科技资讯,2011(19):148.
DU K R. Analysis on the present situation and existing problems of molybdenum mining and utilization in China[J]. Science & Technology Information, 2011(19): 148.
- [3] 张文征. 钼精矿降铅方法[J]. 中国钼业,2003(4):5-6+17.
ZHANG W Z. Method of reducing lead from molybdenite concentrates [J]. China Molybdenum Industry, 2003(4): 5-6+17.
- [4] 李永贵. 磷诺克斯中毒及预防[J]. 中国钼业,1999,23(2):35-38.
LI Y G. The poisoning of pokes and it's prevention[J]. China Molybdenum Industry, 1999, 23(2): 35-38.
- [5] 陈建华,冯其明. 新型有机抑制剂 CTP 对硫化矿的抑制性能[J]. 湖南有色金属,1995(6):29-30.
CHEN J H, FENG Q M. Inhibition performance of new organic inhibitor CTP on sulfide ore[J]. Hunan Nonferrous Metals, 1995(6): 29-30.
- [6] 刘润清,孙伟,胡岳华. 铜铅分离有机抑制剂 FCLS 的研究[J]. 矿冶工程,2009,29(3):29-32.
LIU R Q, SUN W, HU Y H. Study on organic depressant FCLS for sepa-

- ration of chalcopyrite and galena[J]. *Mining And Metallurgical Engineering*, 2009, 29(3): 29–32.
- [7] 岳紫龙, 成建, 刘威. 河南某铅硫矿选矿试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2015(1): 21–25.
YUE Z L, CHENG J, LIU W. The mineral processing research on a molybdenum–lead–sulfur ore in henan[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2015(1): 21–25.
- [8] 武俊杰, 孙阳, 缙明亮, 等. 陕西某铅锌多金属矿选矿试验[J]. *金属矿山*, 2014, 32(11): 75–79.
- [9] WU J J, SUN Y, GOU M L, et al. Beneficiation test of Mo–Pb polymetallic ore in shaanxi[J]. *Metal Mine*, 2014, 32(11): 75–79.
- [10] 郭月琴, 孙志勇, 吴天骄, 等. 某铅铜硫多金属矿铜铅混合浮选分离研究[J]. *中国钼业*, 2014(4): 32–37.
GUO Y Q, SUN Z Y, WU T J, et al. Study on bulk flotation and separation of molybdenum and copper in a copper–molybdenum–sulfide polymetallic ore[J]. *China Molybdenum Industry*, 2014(4): 32–37.
- [11] 黄汝杰, 谢建宏, 张崇辉, 等. 陕西某含铅铜钼矿石选矿试验[J]. *金属矿山*, 2013(7): 71–74.
HUANG R J, XIE J H, ZHANG C H, et al. Beneficiation tests of a molybdenum ore with lead from shaanxi[J]. *Metal Mine*, 2013(7): 71–74.
- [12] 唐平宇, 田江涛, 葛敏, 等. 从铅钼硫化矿石中制备高品质钼精矿研究[J]. *矿冶工程*, 2013, 33(1): 45–48.
TANG P Y, TIAN J T, GE M, et al. Preparing high quality molybdenum concentrate from Molybdenum–lead sulfide ores[J]. *Mining And Metallurgical Engineering*, 2013, 33(1): 45–48.
- [13] 宋振国. 某难选钼矿选矿工艺技术研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2012(1): 18–21.
SONG Z G. Technological study on mineral processing of a refractory molybdenum ore[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2012(1): 18–21.
- [14] 吴贤, 曹亮, 马光, 等. 含铅钼矿综合回收新工艺研究[J]. *中国钼业*, 2012, 36(5): 7–11.
WU X, CAO L, MA G, et al. Research on new technologies for comprehensive utilization of lead–containing molybdenum[J]. *China Molybdenum Industry*, 2012, 36(5): 7–11.
- [15] 卫亚儒, 王宇斌, 李继璧, 等. 某难选钼矿的选矿试验研究[J]. *中国钼业*, 2011, 35(3): 18–21.
WEI Y R, WANG Y B, LI J B, et al. The processing flowsheet study on a complex molybdenum ore[J]. *China Molybdenum Industry*, 2011, 35(3): 18–21.
- [16] 李苏玲, 白晓脚. 东沟钼矿应用磷诺克斯降铅实践[J]. *金属矿山*, 2010(3): 183–184.
LI S L, BAI X Q. Application of phosphorusnox to lead reduction in Donggou molybdenum mine[J]. *Metal Mine*, 2010(3): 183–184.
- [17] 周艳飞, 崔立凤. 江西某钼矿选矿试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2012(3): 39–43.
ZHOU Y F, CUI L F. Research on mineral processing technology of a molybdenum ore in Jiangxi[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2012(3): 39–43.
- [18] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 新型铜铅分离有机抑制剂 ASC 的研究[J]. *矿产保护与利用*, 2000(5): 39–42.
CHEN J H, FENG Q M, LU Y P. Research on a new organic depressant ASC for separation chalcopyrite and galena[J]. conservation and utilization of mineral resources, 2000(5): 39–42.
- [19] 蒋玉仁, 周立辉, 薛玉兰. 新型有机小分子抑制剂 DPS 的性能研究[J]. *有色金属工程*, 2000(4): 33–40.
JIANG Y R, ZHOU L H, XUE Y L. Property and activity of a new low–molecular organic depressant–dps[J]. *Nonferrous Metals*, 2000(4): 33–40.
- [20] 张泽强. 新型抑制剂在铜铅浮选分离中的应用[J]. *武汉化工学院学报*, 1998, 20(4): 37–40.
ZHANG Z Q. The use of new depressant in copper lead separation by flotation[J]. *Journal Of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 1998, 20(4): 37–40.
- [21] 米丽平, 孙春宝, 李青, 等. 用组合抑制剂实现铜铅高效分离的试验研究[J]. *金属矿山*, 2009(8): 53–56.
MI L P, SUN C B, LI Q, et al. Experimental Study on Copperlead Separation with the Combinatorial Depressant[J]. *Metal Mine*, 2009(8): 53–56.
- [22] 魏明安, 孙传尧. 硫化铜、铅矿物浮选分离研究现状及发展趋势[J]. *矿冶*, 2008, 17(2): 6–16+33.
WEI M A, SUN C Y. Review and development tendency of the copper and lead sulfides flotation separations[J]. *Mining & Metallurgy*, 2008, 17(2): 6–16+33.
- [23] 陈建华, 朱阳戈. 浮选体系矿物表面金属离子的半约束性质研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2021, 50(6): 1181–1188.
CHEN J H, ZHU Y G. Study of semi–constrained properties of metal ions on mineral surface of flotation system[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2021, 50(6): 1181–1188.
- [24] TAGGART A, GUIDICE G D, ZIEHL O. The case of the chemical theory of flotation[J]. *Trans. AIME*, 1934, 112: 348–381.
- [25] COOK M A, NIXON J C. The theory of water–repellent films on solids formed by adsorption from aqueous solutions of heteropolar compounds. [J]. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1950, 54(4): 445–459.
- [26] SALEEB F, HANNA H. Correlation of adsorption, zeta potential, contact angle and flotation behaviour of calcium carbonate. *J. Chem. ARE (United Arab Republic)*, 1969, 12: 229–236.
- [27] SALAMY S, NIXON J. Reaction between a mercury surface and some flotation reagents; and electrochemical study. I. Polarization curves[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 1954, 7(2): 146–156.
- [28] YE C, CHEN J, JIN G. A DFT study on the effect of lattice impurities on the electronic structures and floatability of sphalerite[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(14): 1120–1130.
- [29] CHEN J, YE C. A first–principle study of the effect of vacancy defects and impurities on the adsorption of O₂ on sphalerite surfaces–sciencedirect[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 363(1/2/3): 56–63.
- [30] CHEN J H, CHEN Y, LI Y Q. Quantum–mechanical study of effect of lattice defects on surface properties and copper activation of sphalerite surface[J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2010, 20(6): 10.
- [31] LONG X, CHEN Y, CHEN J, et al. The effect of water molecules on the thiol collector interaction on the galena (PbS) and sphalerite (ZnS) surfaces: A DFT study [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 103–111.
- [32] LONG X H. Adsorption of ethyl xanthate on ZnS(110) surface in the presence of water molecules: A DFT study[J]. *Applied Surface Science A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis & Behaviour of Materials*, 2016, 370: 11–18.
- [33] YIN Z, CHEN S, XU Z, et al. Flotation separation of molybdenite from chalcopyrite using an environmentally–efficient depressant L–cysteine and its adsorption mechanism[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 156: 106438.
- [34] YANG B, ZENG M, YAN H, et al. Tiopronin as a novel copper depressant for the selective flotation separation of chalcopyrite and molyb-

denite[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 266(6): 118576.

tures on the magnetic properties of Fe, Co and Ni ions and the adsorption of collectors[J]. Minerals Engineering, 2020, 154(6): 106405.

[35] CHEN J, YANG X, LI Y, et al. Influences of electronic spin struc-

Application and Quantum Chemical Analysis of Novel Sulfur – Containing Heterocyclic Inhibitors in Separation of Molybdenite and Galena

LIU Chongjun¹, WU Guiye¹, Ma Yanhong¹, LU Tong¹, LIU Huinan¹, ZHAO Zhiqiang¹, ZHU Yangge¹, ZHONG Zaiding², AN Geng², CHEN Lijuan²

1. State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100160, China;

2. Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, China

Abstract: In the traditional separation of molybdenum and lead, phosphorus nox is used as an inhibitor, which has serious toxicity and pollution. In order to reduce the content of lead in molybdenum concentrate from Jinduicheng, the lead inhibition effects of mercaptopropanol, L – cysteine, 1,3 – oxythiopentane carboxylic acid and tiopronin with weak toxicity were compared, and the amount of inhibitor were investigated. After comparison, 1,3 – oxythiopentane carboxylic acid was selected as the inhibitor of molybdenum – lead – bearing concentrate in Jinduicheng. After condition test, molybdenum concentrate can be obtained with molybdenum grade of 52.20%, recovery rate of 85.01% and lead content of 0.010% through one roughings and five cleanings when the regrinding fineness of $-38\ \mu\text{m}$ was 80%. The effect of 1,3 – oxythiopentane carboxylic acid is equivalent to that of phosphorus Knox. The characteristics of frontier orbits of galena and molybdenite were calculated by means of coordination chemistry and density functional theory, and the characteristics of frontier orbits of metal sites in galena and molybdenite were analyzed. It is pointed out that the symmetry of frontier orbits of the inhibitors is the key to affect the selectivity of inhibitors.

Keywords: separation of molybdenite and galena; galena; inhibitor; flotation experiment; molecular orbital; density functional theory; coordination chemistry

引用格式:刘崇峻,吴桂叶,马艳红,卢通,刘慧南,赵志强,朱阳戈,钟在定,安耿,陈丽娟.新型含硫杂环抑制剂在铅铅分离中的应用及其量子化学分析[J].矿产保护与利用,2022,42(1):75 – 81.

LIU Chongjun, WU Guiye, Ma Yanhong, LU Tong, LIU Huinan, ZHAO Zhiqiang, ZHU Yangge, ZHONG Zaiding, AN Geng, CHEN Lijuan. Application and quantum chemical analysis of novel sulfur – containing heterocyclic inhibitors in separation of molybdenite and galena[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 75 – 81.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn