

УДК 622.778

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ФЛОТАЦИИ ПИРИТА

П. М. Соложенкин¹, С. А. Кондратьев², Е. И. Ангелова³

¹*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

²*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,
Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия*

³*Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова,
пр. Ленина, 38, 455000, г. Магнитогорск, Россия*

Проведено молекулярное моделирование кластеров пирита простой и циклической структуры. Предложен индекс прогноза оценки активности собирателя (ПОАС) для анализа активности связывания собирателя с атомом кластера. Показано, что бутиловый диксантогенид более активно связывается с атомами кластера, чем тионокарбаматы типа Z 200 и ИТК. Исследован перенос заряда при взаимодействии кластера пирита с указанными собирателями. При монодентатном связывании наблюдается перенос заряда с минерала на атомы серы собирателя, при бидентатном — классический перенос заряда с донора собирателя на акцептор минерала. Высказано предположение, что при разложении ксантогенов железа в кислой среде образуются диксантогениды, которые и определяют флотацию пирита. Окисление пирита с образованием элементной серы также способствует флотации пирита и приводит к усложнению депрессии пирита в щелочной среде.

Минералы, сульфгидрильные собиратели, флотация, атомные заряды, активность коллектора, молекулярное моделирование

В последние годы интенсивно развивается молекулярное моделирование. Значительные исследования по компьютерному моделированию оксигидрильных реагентов проведены в Индии [1–2]. Детально изучены тионокарбаматы с использованием теории функционала плотности (ТФП) в КНР [3–5]. Молекулярное моделирование сульфгидрильных реагентов осуществлено в Турции и Финляндии [6–9].

Хемосорбцию реагентов, содержащих в своем составе электронно-донорные атомы S, O, N, можно рассматривать как процесс образования поверхностных соединений с координационной связью, которая образуется по донорно-акцепторному механизму путем передачи электронной пары от донора флотореагента к акцептору-минералу. Однако экспериментального подтверждения данной гипотезы пока нет.

Для глубокого понимания вопросов взаимосвязи пространственного строения молекул не только с физическими и химическими свойствами веществ, но и с проявляемой ими химической активностью, очень продуктивной формой процесса исследования является использование компьютерных технологий и химических программ [10–13].

В ряде работ изучены прототипы сурьмяных и медных сульфидных минералов — антимонит, гудмундит, халькопирит, а также окисленных минералов, прототипов медных минералов, таких как халькопирит простой и циклической формы, ковеллин, борнит и прототипы минералов платиновой группы [14–17].

В то же время в литературе практически нет публикаций по молекулярному моделированию сульфидов железа, в частности пирита. Поэтому авторы акцентировали внимание на пирите, как наиболее распространенном минерале в перерабатываемых рудах. Молекулярное моделирование (ММ) использовали для определения оптимальной молекулярной структуры и расчета значений атомных зарядов, энергии ВЗМО (англ. НОМО) и НСМО (англ. LUMO) кластеров и коллекторов флотации в вакууме. На основании этих теоретических расчетов анализируются электронно-донорные характеристики, которые имеют прямое отношение к активности взаимодействия собирателя с катионом кластера. Установленная теоретическая методология и полученные результаты позволяют понять механизм образования и взаимодействия между собирателем и атомом кластера минерала на атомном уровне.

МЕТОДОЛОГИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Современные способы построения объемных моделей минералов и реагентов реализованы в программе ChemBio 3D специализированного комплекса ChemOffice Combridge Soft, а также модуля МОРАС 2012 в вакууме. Данные получены после молекулярной минимизации ММ 2 с использованием расчетов по РМ 7.

В настоящее время созданы (сконструированы) модели различных минералов элементов платиновой группы (ЭПГ), подгруппы мышьяка менделеевской таблицы, названные нами кластерами (прототипами) минералов (реагентов), так как их строение соответствует химической формуле, а расстояние между отдельными атомами соответствует известным табличным данным, а также сульфгидрильные собиратели флотации. Известно, что природа хемосорбции определяется в первую очередь поверхностной линейной плотностью состояний, а не объемной плотностью состояний.

Разработана методика создания флотационных комплексов, включающая кластер минерала и связанного с атомом (атомами) минерала различных сульфгидрильных собирателей (композигов). Связывание собирателя (композигов) с кластером минерала пирита осуществляли по монодентатной, бидентатной и мостиковой схемам. Эти реакции впервые позволили создать комплекс, практически подобный соединению при закреплении собирателя на поверхности минерала в процессе реальной флотации.

КЛАСТЕРЫ ПИРИТА

Модели химических соединений кластеров минерала пирита — тетрасульфид железа (II) и дисульфид моножелеза (II) — изучали компьютерным моделированием. На рис. 1 показаны модели сульфида железа.

Детально изучены кластеры пирита. Установлено, что молекулярное расстояние в пирите (дисульфид моножелеза (II)) характеризуется данными:

Атом	Атом	Расстояние, Å
S(3)	S(2)	2.03245
S(2)	Fe(1)	1.74062

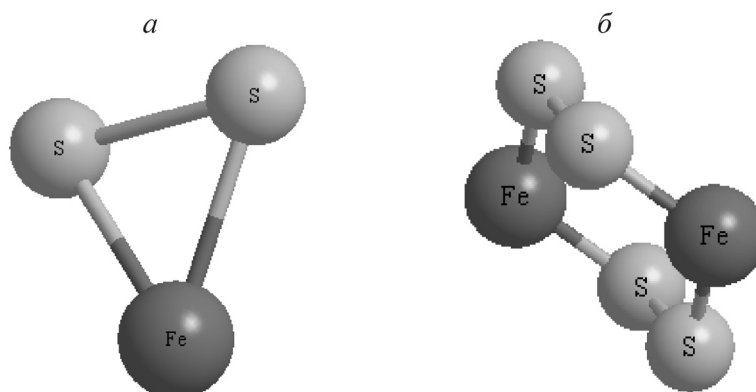


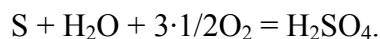
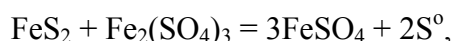
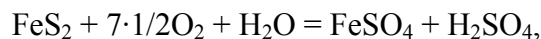
Рис. 1. Молекулярные модели сульфида железа: *a* — дисульфид моножелеза (II) — простая структура; *б* — тетрасульфид железа (II) — циклическая структура

Заряды атомов в пирите: Fe 0.3680 е; S –0.1826 е; S –0.1854 е (е — элементарный заряд электрона).

Определены молекулярные орбитали пирита и по известным уравнениям рассчитаны абсолютная жесткость реагентов и ксантогенатов железа, электроотрицательность и степень переноса заряда [18]. Проанализированы процессы окисления пирита [19].

Известна способность серы окисляться до элементарного состояния, с чем связана природная гидрофобность некоторых сульфидных минералов. Во многих исследованиях констатировали наличие серы на поверхности пирита и предпринимались попытки определить ее влияние на флотацию минерала.

Окисление пирита можно представить следующими реакциями:



Элементарная сера может покрыть минеральную поверхность и препятствовать выщелачиванию минерала кислотами. У серы незначительный заряд –0.0116 е. Она не будет взаимодействовать с водой и придаст минералу гидрофобность.

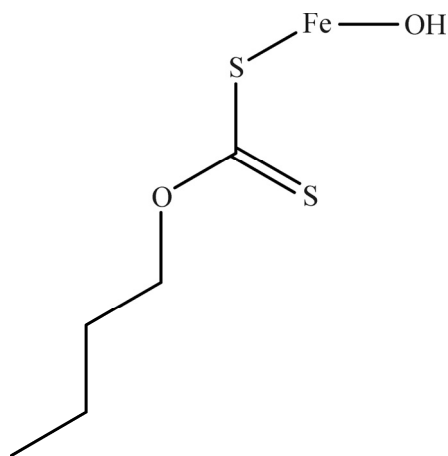
Известно, что в различных сульфидных минералах степень окисления серы неодинакова. Например, в пирите $\text{Fe}^{2+}\text{S}_2^{1-}$ она составляет S^{1-} , в халькопирите $\text{Cu}^{1+}\text{Fe}^{3+}\text{S}_2^{2+}$ — S^{2+} , в хизлевудите $\text{Ni}_3^{2+}\text{S}_2^{3-}$ — S^{3-} , в пирротине $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{S}^{5-}$ — S^{5-} , в арсенопирите $\text{Fe}^{3+}\text{As}^{3+}\text{S}^{6-}$ степень окисления серы S^{6-} .

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА С БУТИЛОВЫМ КСАНТОГЕНАТОМ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ

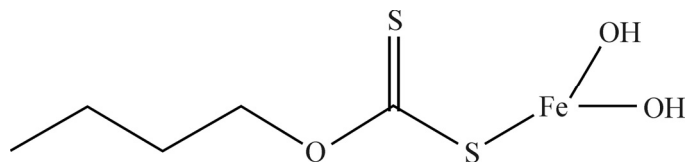
Рассмотрим возможные реакции продуктов окисления пирита — железосодержащих соединений — с основным флотационным реагентом — бутиловым ксантогенатом (Кх). Катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} могут образовывать бидентатные и хелатные комплексы с бутиловым ксантогенатом.

По данным Дж. Лея, ксантогенат железа (III) образуется только в кислой среде (при pH < 3.5) и, как только pH достигнет 5–6, одна или больше групп ксантогената начинают осаждаться с разложением, образуя $\text{Fe}(\text{OH})\text{Kx}_2$ [20].

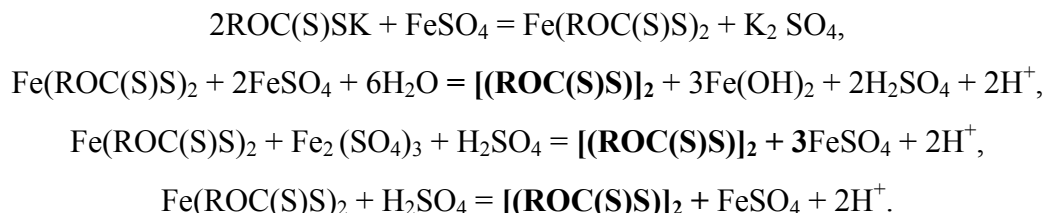
Взаимодействие ксантогената с гидроксидом железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ приведет к образованию основного ксантогената железа, схема которого представлена ниже:



Взаимодействие ксантогената с гидроксидом железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно представить в виде схемы:



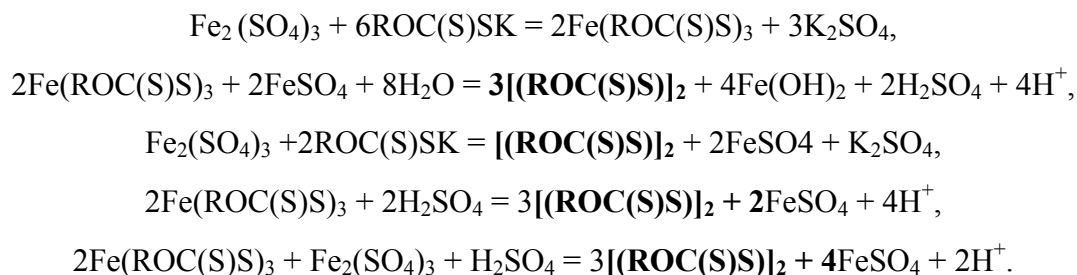
Взаимодействие ксантогената с железом (II) и разложения ксантогената FeKx_2 описываются следующими реакциями:



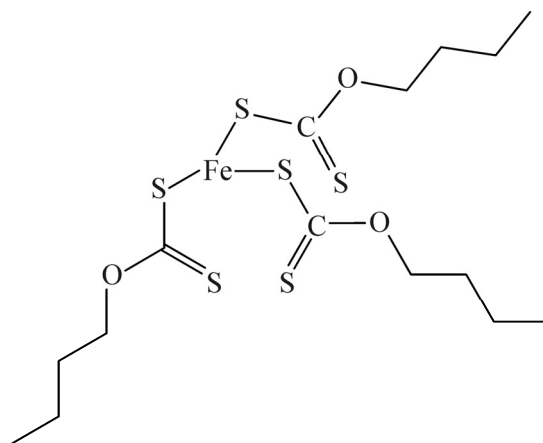
При связывании двух молекул ксантогената с атомом железа формируется соединение, при разложении которого образуется диксантогенид.

В опубликованной литературе считают, что пирит с диксантогенидом не реагирует. Дисульфид адсорбируется на пирите физически, гидрофобизирует ее и способствует флотации минерала.

Взаимодействие ксантогената с железом (III) протекает по реакциям:



При разложении $\text{Fe}(\text{ROC}(\text{S})\text{S})_3$ образуется диксантогенид. Ниже представлена схема комплекса ксантогената с железом (III):



Для полученного соединения рассчитаны компьютерные параметры.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРИТА С БУТИЛОВЫМ КСАНТОГЕНАТОМ

Рассмотрим молекулярные модели комплекса ксантогената с кластером пирита (рис. 2) с образованием монодентатной (*a*) и бидентатной (*б*) схем связи.

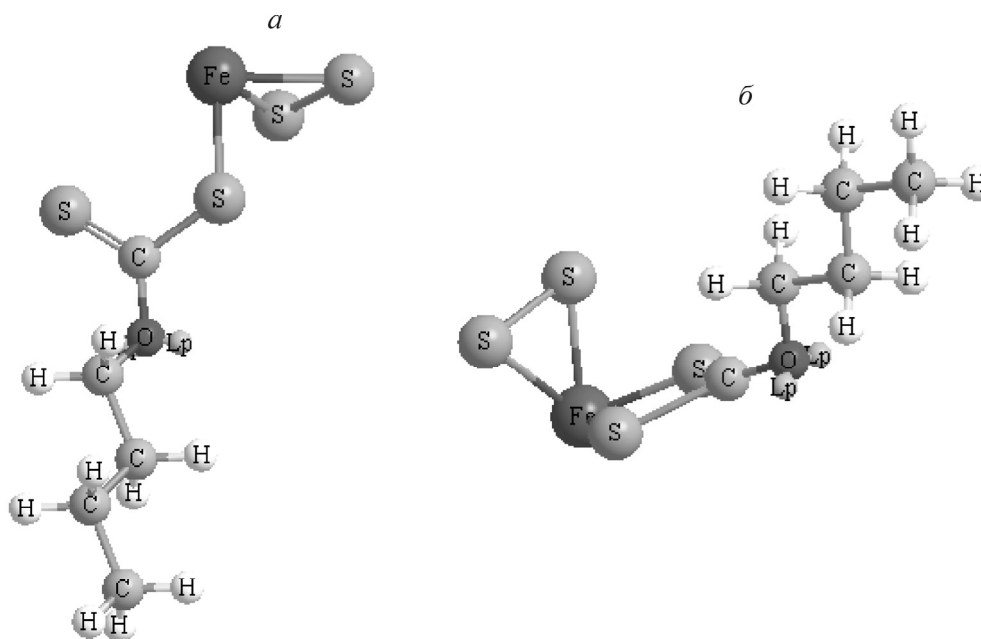


Рис. 2. Модель комплексов пирита с бутиловым ксантогенатом: *a* — монодентатная; *б* — бидентатная

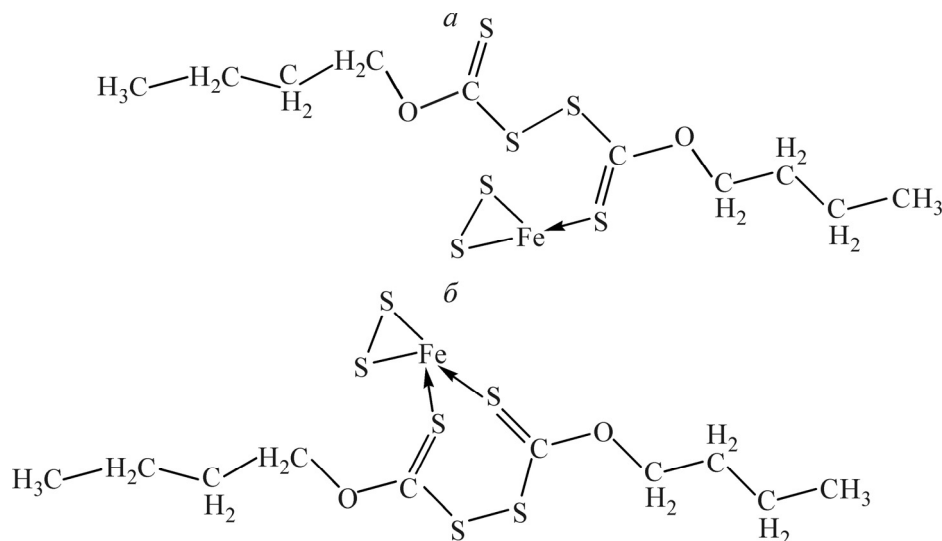
Данные модели демонстрируют возможность изменения величины зарядов атомов серы собирателя за счет делокализации электронов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА КЛАСТЕРА ПИРИТА С БУТИЛОВЫМ ДИКСАНТОГЕНИДОМ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ

Основные методы изучения дисульфидов сульфгидрильных собирателей и соответствующие компьютерные параметры изложены в [21].

Бутиловый диксантогенид имеет различные конформации, в том числе когда атом тионной серы находится в прямо противоположном направлении.

Ниже приведены монодентатная (а) и бидентатная (б) схемы связывания дисульфида с атомом железа кластера пирита:



В табл. 1 представлены данные, полученные с использованием программы Морас 2012.

ТАБЛИЦА 1. Обобщенные данные о пирите, диксантогениде и ксантогенатах железа (II), железа (III), полученные при использовании программы МОРАС 2012

Показатель	Пирит	Пирит	(Kx) ₂	Fe(бутил Kx) ₂	Fe(бутил Kx) ₃
Эмпирическая формула	Fe ₂ S ₄	Fe S ₂	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ S ₄	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ FeS ₄	C ₁₅ H ₂₇ O ₃ FeS ₆
Теплота образования, кДж/моль	1516.47048	853.23837	-326.34291	245.01727	-187.95199
Общая энергия, эВ	-1545.05512	-771.54292	-2750.52626	-3175.74585	-4593.80524
Электронная энергия, эВ	-4394.29900	-1535.76519	-16641.02785	-17857.25640	-35226.09707
Диполь, Д	0.30767	1.80312	2.87406	0.48369	7.16947
(SZ)	—				0.500000
(S**2)	—				3.551064
Потенциал ионизации	7.187637	8.198077	8.268856	9.054142	7.603839
HOMO	-7.188	-8.198	-8.269	-9.054	
LUMO	-1.272	-0.294	-1.561	-1.888	
Молекулярный вес	239.934	119.967	298.491	354.338	503.584
Cosmo площадь, Å ²	178.88	109.64	325.08	375.41	491.94
Cosmo объем, Å ³	193.40	101.18	337.04	378.97	551.33

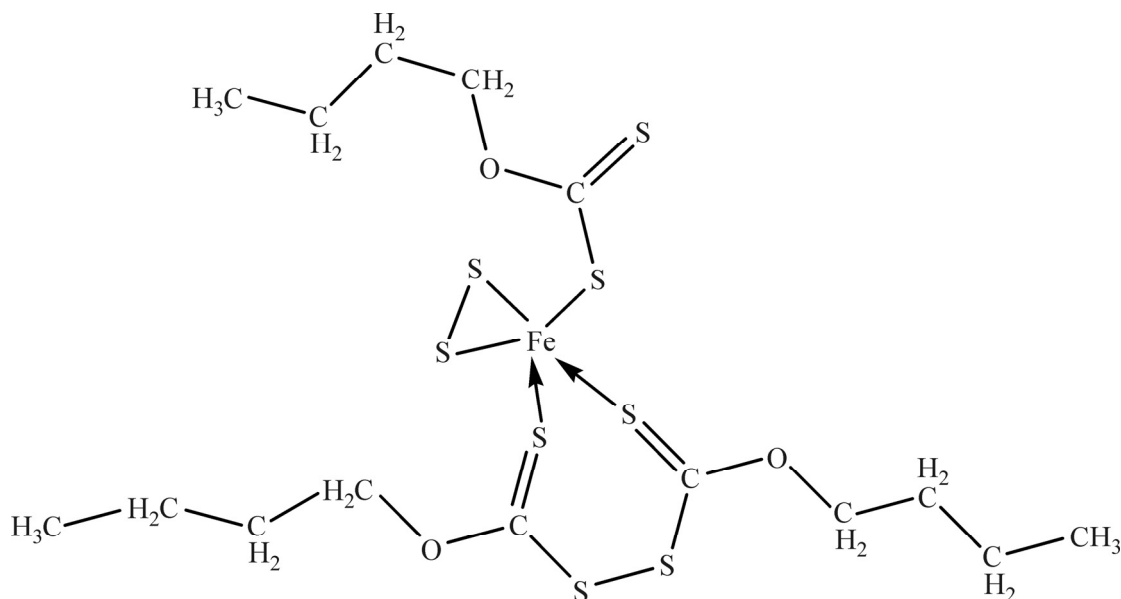
Бутиловый диксантогенид имеет минимальную теплоту образования (-326.34291 кДж/моль). Возможность образование ксантогената железа (II) осложнена (теплота образования 245.01727 кДж/моль). Уровень молекулярных орбиталей бутилового диксантогенида соответствует уровню молекулярных орбиталей пирита (Fe S₂).

ПРОГНОЗ ОЦЕНКИ АКТИВНОСТИ СОБИРАТЕЛЯ (ПОАС)

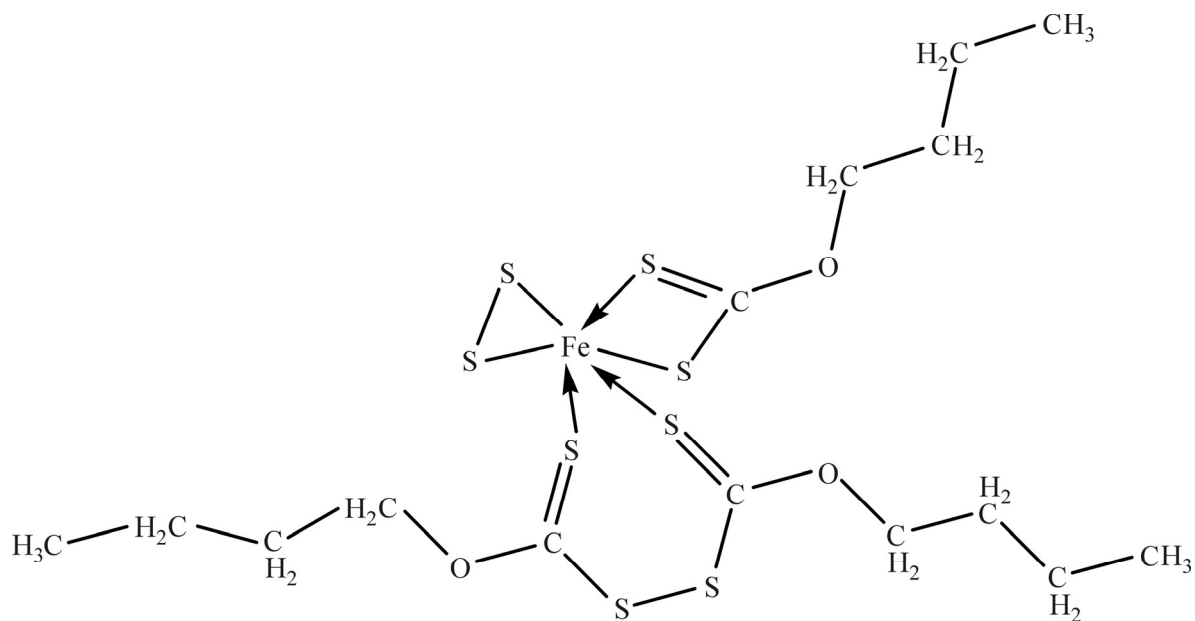
Предложен прогноз оценки активности собирателя — взаимодействия собирателя с кластером минерала — в виде разницы общей энергии комплекса и суммы энергии кластера и энергии собирателя, определяемый по выражению [2, 6, 7]:

$$\Delta E = E \text{ комплекса} - (E \text{ кластера} + E \text{ собирателя}), \text{ эВ.}$$

Ниже представлены варианты связывания бутилового дисульфида по бидентатной и бутилового ксантогената по монодентатной схемам атомом железа кластера пирита:



Рассмотрим связывание бутилового дисульфида и бутилового ксантогената по бидентатной схеме с атомом железа кластера пирита:



В табл. 2 показаны исходные данные для расчета ПОАС.

При связывании бутилового диксантогената и бутилового ксантогената с атомом железа кластера пирита наблюдается самый маленький ПОАС: от -17596.638 до -16923.993 эВ при монодентатном и бидентатном закреплении ксантогената соответственно. Наличие бутилового диксантогената и бутилового ксантогената на поверхности кластера пирита способствует оптимальной флотации минерала.

ТАБЛИЦА 2. Исходные данные для расчета ПОАС

Энергия, эВ (1)	Комплекс (2)	Минерал (3)	Собиратель (4)	Сумма Σ (3+4) (5)	ПОАС Разница ΔE (2) – (3+4)
FeS₂ + Бутил Кх (монодентатный комплекс)					
Общая энергия	–2136.14342	–748.06866	–1397.73270	–2145.8013	+ 9.6579
Электронная энергия	–9996.61542	–1469.37472	–6231.04922	–7700.4279	– 2296.1875
FeS₂ + Бутил Кх (бидентатный комплекс)					
Общая энергия	–2136.61119	–748.06866	–1397.73270	–2145.8013	+ 9.1902
Электронная энергия	–9947.80896	–1469.37472	–6231.04922	–7700.4279	– 2247.381
FeS₂ + (Кх)₂ (монодентатный комплекс)					
Общая энергия	–3518.45143	–748.06866	–2768.10227	–3516.1708	– 2.2806
Электронная энергия	–22410.97683	–1469.37472	–16307.11827	–17776.492	– 4634,484
FeS₂ + (Кх)₂ (бидентатный комплекс)					
Общая энергия	–3519.77430	–748.06866	–2768.10227	–3516.1708	– 3.6035
Электронная энергия	–24027.10840	–1469.37472	–16307.11827	–17776.492	– 6250.616
FeS₂ + (Кх)₂ (бидентатный) + Бутил Кх (монодентатный) комплекс					
Общая энергия	–4898.14279	–748.06866	–2768.10227 –1397.73270 –4165.8349	4913.9035	+ 15.7607
Электронная энергия	–41604.17962	–1469.37472	16307.11827 –6231.04922 22538.167	24007,541	– 17596.638
FeS₂ + (Кх)₂ (бидентатный) + Бутил Кх (бидентатный) комплекс					
Общая энергия	–4906.59834	–748.06866	–2768.10227 –1397.73270 –4165.8349	4913,9035	+ 7.3052
Электронная энергия	–40931.53465	–1469.37472	16307.11827 –6231.04922 22538.167	24007.541	– 16923.993

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА ПРИ СВЯЗЫВАНИИ (БУТИЛ Кх)₂ С АТОМАМИ КЛАСТЕРА

При монодентатной схеме связывания собирателя атомы донора кластера передают электроны на серу (Бутил Кх)₂. Наблюдается увеличение отрицательного заряда на сере собирателя (композиата) и увеличение заряда на атоме железа.

При бидентатной схеме связывания собирателя атомы донора кластера также передают электроны на серу (Бутил Кх)₂. Происходит уменьшение отрицательного заряд на кластере и увеличение положительного заряда на атоме железа. Этот факт — первое экспериментальное подтверждение передачи зарядов атомов кластера. Авторы работы [19] объясняют его тем, что d-электроны кластера передаются LUMO коллектора с образованием ковалентной связи, если у LUMO есть π -орбиталь и наблюдаются электронно-акцепторные свойства.

В табл. 3 показаны результаты определения зарядов атомов кластеров минералов пирита (FeS₂), (Бутил Кх)₂ и комплексов при монодентатной и бидентатной схемах связывания (Бутил Кх)₂.

ТАБЛИЦА 3. Заряды на кластере пирита (FeS₂), его комплексах и (Бутил Кх)₂

Кластер FeS ₂	Монодентатная FeS ₂ (=S) – (Бутил Кх) ₂	Бидентатная FeS ₂ (=S)(=S) (Бутил Кх) ₂	(Бутил Кх) ₂
Fe 0.3680	Fe 0.4767	Fe 0.8371	
S –0.1826	S –0.3060	S –0.3215	
S –0.1854	S –0.2711	S 0.2046	
–Σ = –0.3680	–Σ = –0.5771	–Σ = –0.1169	
	O –0.3100	O –0.2274	O –0.3163
	C 0.2148	C 0.1809	C 0.2458
	S 0.1291	S –0.2422	S 0.0868
	S –0.2687	S 0.2153	S 0.0868
	S 0.1284		
	O –0.2670	O –0.1850	O –0.316
	C –0.0465	C –0.0629	C –0.0327
	C –0.3016	C –0.3078	C –0.3004
	C –0.2392	C –0.2416	C –0.2439
	C –0.4384	C –0.4375	C –0.4367
	S –0.4211	S –0.4548	S –0.3236
	H 0.1456	S –0.7340	S –0.3237
		H 0.1429	H 0.1438

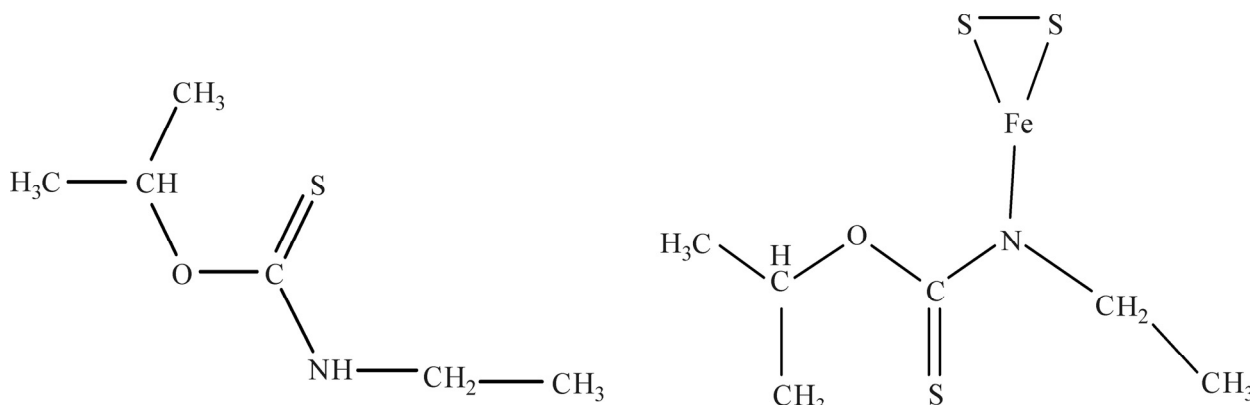
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА КЛАСТЕРА ПИРИТА С ТИОНОКАРБАМАТАМИ

В практике флотации широко используются тионокарбаматы. Эти реагенты по сравнению с ксантогенатами проявляют высокую селективность действия при отделении пирита от сульфидных минералов и в ряде других случаях [20, 21]. Наиболее эффективно применение их в процессе селекции или в качестве дополнительных собирателей совместно с ксантогенатами. Если О-пропил-N-метилтионокарбамат (ИТК) селективен по отношению к цинковой обманке, то О-бутил-N-фенилтионокарбамат флотирует сульфиды цинка [20, 22].

В настоящее время отсутствуют систематические представления о механизме их действия и критерии подбора.

О-ИЗОПРОПИЛ-N-ЭТИЛ ТИОКАРБАМАТ (Z 200)

Ниже представлены схемы связывания атома азота Z 200 по монодентатной схеме с атомом железа кластера пирита:



Рассмотрим модель связывания атома азота, атома серы Z 200 по бидентатной схеме с атомом железа кластера пирита (рис. 3).

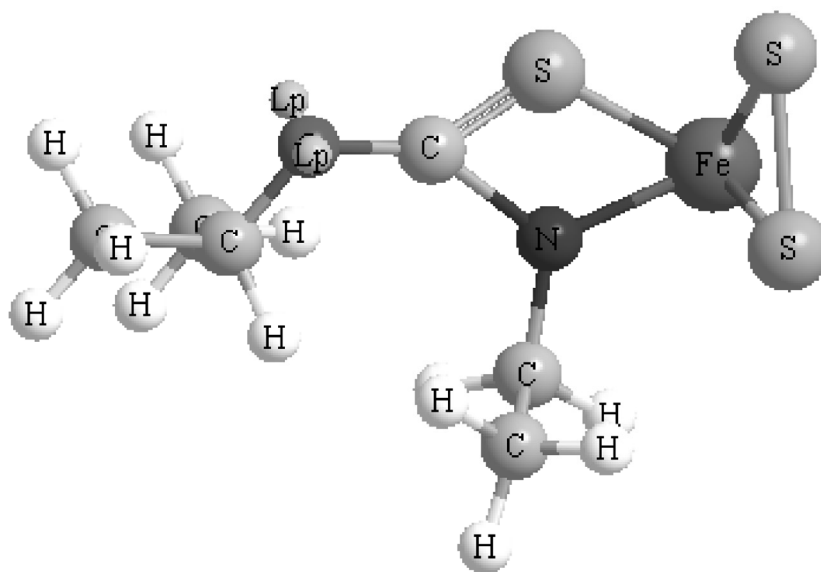


Рис. 3. Молекулярная модель связывания тионокарбамата с железом кластера пирита

При связывании был замещен протон тионокарбамата с образованием валентной связи. В табл. 4 показаны заряды на кластере пирита (FeS_2), его комплексах с Z 200 и Z 200.

ТАБЛИЦА 4. Заряды на кластере пирита (FeS_2), его комплексах с Z 200 и Z 200

Кластер FeS_2	Монодентатная FeS_2 (-N)- Z 200	Бидентатная $\text{FeS}_2(=\text{S})(=\text{N})$ Z 200	Z 200
Fe 0.3680	Fe 0.9235	Fe 0.7571	
S -0.1826	S -0.3320	S -0.3407	
S -0.1854	S -0.2664	S -0.2711	
$-\Sigma = -0.3680$	$-\Sigma = -0.5984$	$-\Sigma = -0.6118$	
	O -0.5062	O -0.3113	O -0.3428
	C 0.5031	C 0.4425	C 0.4931
	S -0.3216	S -0.2122	S -0.4650
	N -0.7355	N -0.6807	N -0.5539
	$-\Sigma = -0.10571$	$-\Sigma = -0.8929$	$-\Sigma = -0.10189$
	C -0.0145	C -0.0414	C -0.0330
	H 0.1795	H 0.1693	H 0.1653

При монодентатной схеме связывания собирателя с атомом N атомы донора кластера передают электроны на серу Z 200. Наблюдается увеличение отрицательного заряда на кластере и увеличение заряда на атоме железа.

При бидентатной схеме связывания собирателя с атомами N и S атомы донора кластера принимают электроны с серы Z 200. Наблюдается уменьшение отрицательного заряд на кластере и положительного заряда на атоме железа. Этот факт также подтверждает передачу зарядов атомов донора собирателя на акцептор-кластер минерала.

О-ПРОПИЛ-N-МЕТИЛТИОНОКАРБАМАТ (ИТК)

Выполнен анализ схемы и молекулярной модели связывания атома азота и атома серы ИТК по бидентатной схеме с атомом железа кластера пирита (рис. 4).

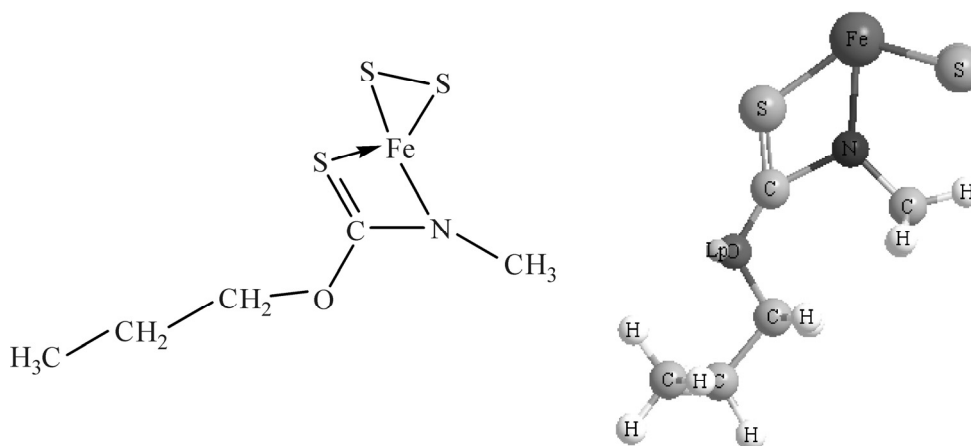


Рис. 4. Схема и молекулярная модель связывания атомов азота и серы ИТК с атомом железа кластера пирита

В табл. 5 показаны заряды на кластере пирита (FeS_2), его комплексах с ИТК и ИТК.

ТАБЛИЦА 5. Заряды на кластере пирита (FeS_2), его комплексах с ИТК и ИТК

Кластер FeS_2	Монодентатная $\text{FeS}_2(-\text{N})$ -ИТК	Бидентатная $\text{FeS}_2(=\text{S})(=\text{N})$ ИТК	ИТК
Fe 0.3680	Fe 0.8749	Fe 0.7963	
S -0.1826	S -0.2733	S -0.2618	
S -0.1854	S -0.3073	S -0.3247	
$-\Sigma = -0.3680$	$-\Sigma = -0.5806$	$-\Sigma = -0.5865$	
	O -0.3039	O -0.2813	O -0.3134
	C 0.4893	C 0.3831	C 0.4840
	S -0.3248	S -0.3214	S -0.4530
	N -0.7548	N -0.5485	N -0.5258
	$-\Sigma = -0.10796$	$-\Sigma = -0.8799$	$-\Sigma = -0.9788$
	C -0.2172	C -0.2301	C -0.2272
	C -0.0670	C -0.0524	C -0.0769
	H 0.1650	H 0.1682	H 0.1640

При монодентатной схеме связывания собирателя к атому N атомы донора кластера передают электроны на серу ИТК. Наблюдается увеличение отрицательного заряда на кластере и увеличение заряда на атоме железа.

При бидентатной схеме связывания собирателя к атому N и S атомы донора кластера принимают электроны с серы ИТК. Отмечается уменьшение отрицательного заряда на кластере и незначительное уменьшение положительного заряда на атоме железа. Этот факт — также экспериментальное подтверждение передачи зарядов атомами донора собирателя на акцептор-кластер минерала.

В табл. 6 показаны исходные данные для расчета ПОАС.

ТАБЛИЦА 6. Данные для расчета ПОАС

Энергия, эВ (1)	Комплекс (2)	Минерал (3)	Собиратель (4)	Сумма Σ (3+4) (5)	ПОАС Разница 5 ΔE (2) – (3+4)
FeS₂ + Z 200 (бидентатный) комплекс					
Общая энергия	-2310.06872	-748.06866	-1571.08289	-2319.1514	+ 9.0827
Электронная энергия	-12573.89340	-1469.37472	-7966.31959	-9435.6942	-3138.199
FeS₂ + ИТК (бидентатный) комплекс					
Общая энергия	-2159.68228	-748.06866	-1420.83231	-2168.9009	+9,2187
Электронная энергия	-10765.29772	-1469.37472	-6584.98073	-8054.3554	-2710.942
FeS₂ + Z 200 (монодентатный) + N					
Общая энергия	-2309.43446	-748.06866	-1571.08289	-2319.1514	+9.717
Электронная энергия	-12871.24796	-1469.37472	-7966.31959	-9435.6942	-3435.553
FeS₂ + ИТК + N (монодентатный) комплекс					
Общая энергия	-2158.93274	-748.06866	-1420.83231	-2168.9009	+ 9.9682
Электронная энергия	-10948.36769	-1469.37472	-6584.98073	-8054.3554	-2894.012
Fe₂S₄ + (Kx)₂ (мостиковый) + Kx (бидентатный)					
Общая энергия	-5659.40801		-2768.10227 -1397.73270		
Электронная энергия	-51239.97852		-16307.11827 -6231.04922		

На основании представленных данных можно считать, что неоногенные собиратели типа Z 200 и ИТК хорошо взаимодействуют с атомом железа пирита, но хуже, чем с бутиловым диксантогенидом. При этом Z 200 взаимодействует с кластером более эффективно, чем ИТК. На практике селективность этих реагентов повышают регулированием pH пульпы. ПОАС для изученных собирателей приведены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7. Сводные данные по ПОАС для исследованных собирателей

FeS ₂ + (Kx) ₂ (бидентатный)	FeS ₂ + Z 200 (бидентатный)	FeS ₂ + ИТК (бидентатный)
ПОАС (общая энергия) – 3.6035	ПОАС (общая энергия) + 9.0827	ПОАС (общая энергия) + 9.2187
ПОАС (электронная энергия) – 6250.616	ПОАС (электронная энергия) – 3138.199	ПОАС (электронная энергия) – 2710.942
Теплота образования –90.34813 кДж/моль	Теплота образования –144.97463 кДж/моль	Теплота образования –80.06848 кДж/моль
Энергия НОМО LUMO, эВ –8.508 –2.130	Альфа SOMO LUMO, эВ –8.100 –1.517	Альфа SOMO LUMO, эВ –8.468 –1.771
	Бета SOMO LUMO (эВ) –8.222 –1.159	Бета SOMO LUMO, эВ –8.601 –1.368
Диполь 1.88975 Д	Диполь 11.22369 Д	Диполь 8.21141 Д
FeS₂ + (Kx)₂ (монодентатный)	FeS₂ + Z 200 + N (монодентатный)	FeS₂ + ИТК + N (монодентатный)
– 2.2806	+ 9.717	+ 9.9682
– 4634.484	– 3435.553	– 2894.012
Теплота образования 45.80536 кДж/моль	Теплота образования –83.37933 кДж/моль	Теплота образования –8.31944 кДж/моль
Энергия НОМО LUMO, эВ –8.280 –2.420	Альфа SOMO LUMO, эВ –8.733 –1.683	Альфа SOMO LUMO, эВ –9.058 –1.976
	Бета SOMO LUMO, эВ –8.646 –1.766	Бета SOMO LUMO, эВ –8.967 –2.029
Диполь 8.31869 Д	Диполь 2.15527 Д	Диполь 0.86011 Д

Диксантогенид более активно связывается, чем Z 200 и ИТК, так как величины ПОАС незначительны. Связывание диксантогенита по монодентатной схеме затруднено.

ВЫВОДЫ

Построены шаростержневые модели пирита простой и циклической формы, проведено молекулярное моделирование и определено расстояние между двумя атомами S (2.03245 Å) и между атомом Fe и атомом S (1.74 Å), что практически совпадает с литературными данными.

Определены уровни верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), вычислены абсолютная жесткость, электроотрицательность и коэффициент переноса заряда.

Проанализированы процессы окисления пирита с образованием сульфатов Fe (II) и Fe (III).

Изучены реакции взаимодействия бутилового ксантогената с катионами Fe(II) и Fe(III) с образованием Fe (Бутил Кх)₂, Fe (Бутил Кх)₃ и рассмотрено образование Fe(OH) (Бутил Кх). Определены коэффициенты для ввода базисов в молекулярную орбиталь и заряды отдельных атомов кластера Fe (Бутил Кх)₂, Fe (Бутил Кх)₃.

Построены комплексы бутилового ксантогената с кластерами пирита по различным схемам связывания собирателя по моно- и бидентатной схемам. Предложен индекс ПОАС для прогноза оценки активности собирателя при связывании собирателя с атомом кластера. Показано, что при монодентатном связывании собирателя наблюдается перенос с минерала на атомы серы собирателя, при бидентатном — классический перенос заряда с донора собирателя на акцептор минерала. Этот факт является первым экспериментальным подтверждением передачи зарядов атомов донора собирателя на акцептор-кластер минерала.

Изучен ряд тиокарбаматов типа Z-200 и ИТК молекулярным моделированием и вычислены основные их компьютерные параметры.

Построена модель связывания дисульфида ксантогената с пиритом по моно- и бидентатной схемам. Данные комплексы охарактеризованы основными физико-химическими параметрами. Так, теплота образования для циклического пирита составила 1511, а для простого – 853, т. е. показано преимущественное образование Fe (Бутил Кх)₃.

Высказано предположение, что при разложении ксантогенатов железа в кислой среде образуются в основном диксантогениды, которые и определяют флотацию пирита. Процессы окисления пирита с образованием элементной серы также способствуют флотации пирита и приводят к усложнению депрессии пирита в щелочной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Shailaja Pradip, Beena Rai.** Molecular modeling and rational design of flotation reagents, *Int. J. Miner. Process*, 2003, Vol. 72.
2. **Molecular modeling** for the design of novel performance chemicals and materials, (ed.) Beena Rai, Publication Date: March, 2012.
3. **Guangyi Liu, Hong Zhong, Tagen Dai, Liuyin Xia.** Investigation of the effect of N-substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by ab initio calculations, *Mineral Engineering*, 2008, Vol. 21.
4. **Wang D., Lin Q., Jiang Y.** Molecular design of reagents for mineral and metallurgical processing, first ed. Central South University of Technology, Changsha, 1996.
5. **Guangyi Liu, Hong Zhong, Tagen Dai, Liuyin Xia.** Books of abstracts. XXVI International Mineral Processing Congress — IMPC-2012, New Delhi, India, September 24-28, 2012, Vol. 2.

6. **Yekeler M., Yekeler H.** Reactivities of some thiol collectors and their interactions with Ag⁺ ion by molecular modeling, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, Vol. 236.
7. **Yekeler M., Yekeler H.** A density functional study on the efficiencies of 2-mercaptobenzoxazole and its derivatives as chelating agents in flotation processes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, Vol. 286.
8. **Porento M., Hirva P.** Theoretical studies on the interaction of anionic collectors with Cu⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ ions. *Theor. Chem. Acc.* 2002, Vol. 107.
9. **Porento M., Hirva P.** A theoretical study on the interaction of sulfhydryl surfactants with a covellite (001) surface. *Surf. Sci.*, 2004, Vol. 555.
10. **Соловьев М. Е., Соловьев М. М.** Компьютерная химия. — М.: СОЛОН-Пресс, 2005.
11. **Цирельсон В. Г.** Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учеб. пособие для вузов. — М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2010.
12. **Бутырская Е. В.** Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и Gauss View. — М.: СОЛОН-Пресс, 2011. — (Сер. “Библиотека студентов”).
13. **Solozhenkin P. M., Solozhenkin O. I. and Sanda Krausz.** Prediction of efficiency of flotation collectors based on quantum chemical computations. Books of abstracts. XXVI International Mineral Processing Congress — IMPC-2012, New Delhi, India, September 24 – 28, 2012, Vol. 2.
14. **Соложенкин П. М.** Создание и прогнозирование свойств эффективных, малотоксичных флотационных реагентов на основе квантово-механических представлений с целью комплексного извлечения цветных и благородных металлов. Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация / ВИНТИ. Вып. № 1. — М., 2013.
15. **Соложенкин П. М.** Создание прототипов сульфидных минералов и взаимодействие их с реагентами в процессе флотации и выщелачивания руд квантово-механическим методом / Тр. Междунар. науч. симп. “Неделя горняка 2013”: сб. статей. — М.: Горная книга, 2013. — № ОВ1-648.
16. **Solozhenkin P. M.** Research of interaction of prototypes of minerals with solutions of reagents quantum-chemical method, Proceeding 16-th Conference on Environment and Mineral Processing, 7 – 9 June, 2012. Ostrava, Czech Republic, Part II.
17. **Solozhenkin P. M., Karlusova K. M.** Cluster of minerals Sb, Bi, As and their research with of collectors quantum-mechanics method, Proceeding 17-th Conference on Environment and Mineral Processing, 7 – 9 June, 2012. Ostrava, Czech Republic, Part II.
18. **Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П.** Органическая химия: в 4 ч. Ч. 1. — 2-е изд. — М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2005.
19. **Воган Д., Крейг Дж.** Химия сульфидных минералов. — М.: Мир, 1978.
20. **Хан Г. А., Габриелова Л. И., Власова Н. С.** Флотационные реагенты и их применение. — М.: Недра, 1986.
21. **Соложенкин П. М., Соложенкин О. И.** Компьютерное моделирование дисульфидов дитиофосфорных кислот и сульфгидрильных собирателей // ФТПРПИ. — 2011. — № 3.
22. **Соложенкин П. М., Соложенкин О. И.** Компьютерный дизайн флотационных реагентов с тиаминой группировкой // Цв. металлы. — 2011. — № 7.

Поступила в редакцию 8/VII 2013