

doi: 10.20239/j.issn.1671-9492.2025.02.008

硫氨酯捕收剂的分子设计与功能强化

林奇阳¹, 钟 宏², 徐志刚¹, 张冬梅¹, 邹 潜¹

(1. 重庆康普化学工业股份有限公司, 重庆 401220;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 随着易选矿物资源的减少和矿物性质的复杂化, 高选择性的新型硫化矿捕收剂受到越来越多的关注。硫氨酯类捕收剂作为非离子型捕收剂的典型代表, 因其良好的选择性而备受重视。研究以硫氨酯捕收剂为研究对象, 基于中心原子配位理论和分子内协同效应, 通过在硫氨酯捕收剂分子结构中引入羟基, 设计了三种新型羟基硫氨酯捕收剂, 并使用NMR表征了其结构, 通过单矿物浮选试验和实际矿浮选试验, 考察了新型捕收剂对黄铜矿和黄铁矿的浮选行为。此外, 采用密度泛函理论(DFT)计算研究了捕收剂的作用机理。结果表明, 三种羟基硫氨酯捕收剂都存在类似于顺反异构的两种稳定的异构体, 且三种新型羟基硫氨酯捕收剂在黄铜矿的浮选中表现出了较强的捕收能力和选择性。DFT计算结果显示, 羟基的引入改变了捕收剂分子的电荷分布, 使得分子表面增加了额外的静电相互作用中心和给电子中心, 从而强化了捕收剂与矿物表面的相互作用。基于中心原子配位和分子内协同的分子设计方式的进一步推广和拓展, 有望促进新型捕收剂和萃取剂等专用表面活性剂的研发, 促进相关领域的发展。

关键词: 硫氨酯; 浮选; 分子设计; 黄铜矿; 分子内协同

中图分类号: TD923

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2025)02-0096-09

Molecular Design and Function Enhancement of Thionocarbamate Collector

LIN Qiyang¹, ZHONG Hong², XU Zhigang¹, ZHANG Dongmei¹, ZOU Qian¹

(1. Chongqing Kopper Chemical Co., Ltd., Chongqing 401220, China;

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

Abstract: With the decrease of easy-to-separate mineral resources and the complexity of mineral properties, novel sulfide ore collectors with high selectivity have attracted more and more attention. Thiocarbamate collectors, as a typical representative of non-ionic collectors, have attracted much attention due to their good selectivity. In this study, thiocarbamate collector was taken as the research object. Based on the theory of central atom coordination and intramolecular synergistic effect, three novel hydroxy thionocarbamate collectors were designed by introducing hydroxyl groups into the molecular structure of thionocarbamate collectors, and their structures were characterized by NMR. The flotation behavior of the new collectors for chalcopyrite and pyrite was investigated by single mineral flotation test and actual ore flotation test. In addition, the mechanism of action of the collector was studied by density functional theory (DFT) calculations. The results showed that the three hydroxythiocarbamate collectors had two stable isomers similar to cis-trans isomers, and the three new hydroxythiocarbamate collectors showed strong collecting ability and selectivity in the flotation of chalcopyrite. DFT calculation results showed that the introduction of hydroxyl groups changed the charge distribution of the collector molecules, which increased the additional electrostatic interaction centers and electron donor centers on the molecular surface, thus strengthening the interaction between the collectors and the mineral surface. Further promotion and expansion of molecular design methods based on central atom coordination and intramolecular synergistic effect are expected to promote the development of novel special surfactants such as collectors and extractants, and promote the development of related fields.

Key words: thionocarbamate; flotation; molecular design; chalcopyrite; intramolecular synergy

收稿日期: 2024-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074354)

作者简介: 林奇阳(1996—), 男, 云南昆明人, 博士, 主要从事浮选药剂的分子设计、绿色制备及作用机理研究。

浮选是对硫化矿进行分离富集的重要手段,在这个过程中,使用恰当的捕收剂使目的矿物表面具有足够的疏水性是至关重要的^[1]。在过去的一百年,黄原酸盐一直是应用最为广泛的硫化矿捕收剂,然而,随着开采活动的进行,易选矿物储量日益减少,入浮矿物性质日益复杂,因此高选择性的新型硫化矿捕收剂得到了越来越多的关注^[2]。相比于黄原酸等离子型捕收剂,非离子型捕收剂由于电荷更加分散,与矿物表面发生非选择性的静电相互作用的能力较弱,从而通常具有较强的选择性,硫氨酯类捕收剂是这类具有较好选择性的非离子型捕收剂的重要代表^[3]。自1954年由美国Dow化学公司开发出O-异丙基-N-乙基硫氨酯(IPETC)捕收剂以来,其凭借选择性好、用量低、使用方便等优点得到了广泛的使用^[3]。历经70年的工业实践检验,IPETC已成为非离子型硫化矿捕收剂中应用最为广泛的一种,同时,关于其作用机理及新型捕收剂分子设计的研究也在不断深入^[4-8]。

过去对IPETC分子结构的修饰主要是通过修改其烷基结构来调控硫氨酯基的电子结构或亲疏水性实现的。栾和林^[9]研究了将IPETC分子中的乙基替换为烯丙基的O-异丙基-N-烯丙基硫氨酯(PAC)的结构与浮选特性的关系,结果表明,烯丙基的引入使得PAC与金属位点形成正配键和反馈键的能力都得到了加强,浮选试验进一步表明,PAC具有优异的选择性,尤其适用于低碱条件下多金属矿物的分离与回收,并能够减少抑制剂的用量,此外,PAC还能与多种捕收剂产生协同作用,产生更好选择性和捕收能力。将乙基替换为羟氧羰基的O-异丙基-N-羟氧羰基硫氨酯等。LIU等^[10]研究了O-羟基-N-乙氧羰基硫氨酯(ECTC)的分子结构与浮选性能的关系,结果表明,乙氧羰基的吸电子作用导致硫氨酯基中硫原

子的电荷密度下降,削弱了ECTC与硫化铁矿物的作用强度,提高了选择性。也有研究人员在碳链长度和结构修饰方面做了较多工作,包括将乙基替换为异丙基^[11]、将硫氨酯基中的氢原子替换为烷基^[12-13]等,相关研究表明,虽然增加碳原子数会导致选择性的降低,但能够有效提高硫氨酯类捕收剂的捕收能力,实现减少药剂消耗并提高回收率。因此,开发更多的捕收剂分子策略,推动捕收剂定向设计的发展对于新型硫化矿捕收剂的开发具有重要意义。

过去的研究表明,在捕收剂^[14]或萃取剂^[15]的结构中引入羟基能够与原有的极性基团协同,提高表面活性剂分子与金属中心的相互作用。鉴于充气矿浆中黄铜矿表面富含 d^9 电子组态的Cu(II)位点,该活性中心通常以六配位配合物的形式存在,因此,在硫氨酯捕收剂的分子结构中的恰当位置引入羟基,使之与硫氨酯基团共同以更符合Cu(II)配位需求的方式与活性位点作用,将有望促进羟基-硫氨酯基协同行为的发生,并强化硫氨酯类捕收剂的浮选性能,捕收剂的设计思路如图1所示。本文通过在硫代氨基甲酸酯的 α 或 β 位引入羟基对其结构进行修饰,设计了O-异丙基-N-羟乙基硫氨酯(Z-320)、O-异丙基-N-羟丙基硫氨酯(Z-330z)和O-异丙基-N-羟异丙基硫氨酯(Z-330)三种羟基硫氨酯捕收剂,并使用NMR表征了三种羟基硫氨酯的结构,考察了其对黄铜矿/黄铁矿的浮选行为,采用DFT计算研究了Z-330z的作用机理及其与IPETC的差异。

1 试验材料与方法

1.1 矿样与试剂

试验过程中使用的黄铜矿取自云南,黄铁矿取自湖北。对大块矿石样品进行破碎后,使用玛瑙研钵和

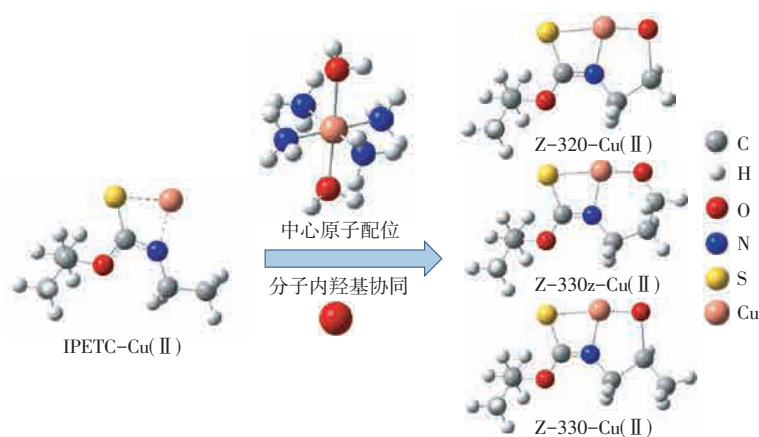


图1 羟基硫氨酯捕收剂的设计路线

Fig. 1 Molecular design route of hydroxythionocarbamate collectors

瓷球磨机进一步研磨。所得矿物粉末样品使用泰勒标准筛进行筛分,并在-20℃条件下密封储存。粒径为38~74 μm的粉末用于单矿物浮选试验,粒径低于38 μm的样品用于矿样分析。如图2和表1所示,单矿物样品的粉末X射线衍射(PXRD)和X射线荧光(XRF)分析结果揭示了其元素种类、含量及主要化学组分的微结构特征。所有单矿物样品的PXRD结果峰形尖锐,无明显杂质峰,与标准对照卡吻合良好,

表明样品结晶度好,纯度较高,XRF衍射结果的元素含量与理论值接近,满足试验要求。

本次试验所采用的乙醇胺、异丙醇胺、正丙醇胺、MIBC、氢氧化钠及盐酸均为分析纯级别,均购自国药化学试剂有限公司。浮选试验中所用的黄原酸盐为经过丙酮/石油醚体系重结晶纯化后的标准试剂。此外,氢氧化钠和盐酸被用于精确调节矿浆的pH值。

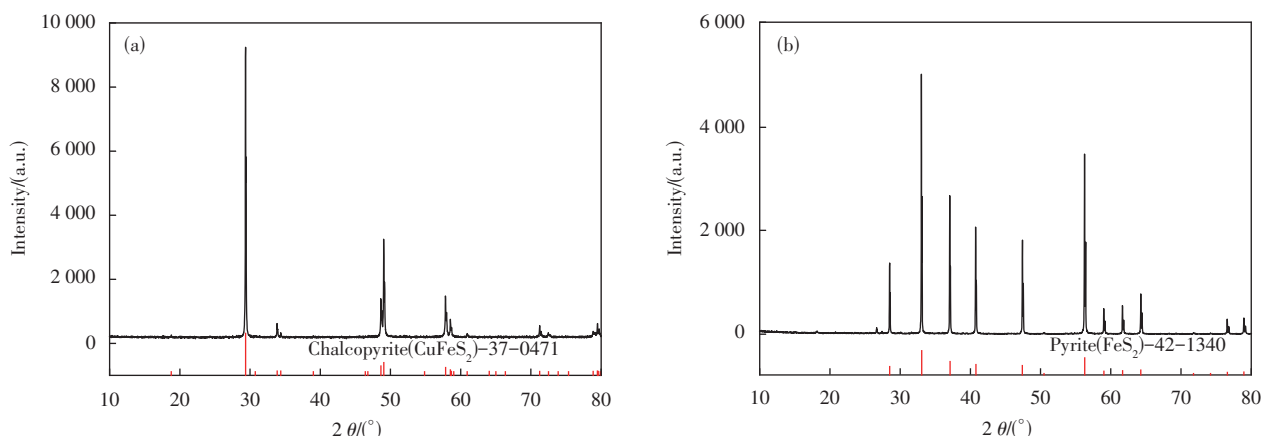


图2 单矿物的PXRD结果及对应的标准卡片

Fig. 2 PXRD results of single mineral and corresponding standard cards

表1 单矿物的主要元素含量

元素	Cu	Fe	S	O	其他
黄铜矿	36.02	28.62	33.02	1.50	0.84
黄铁矿	—	42.75	49.09	3.91	4.25

1.2 捕收剂制备

使用氯乙酸钠酯化氨解法制备了羟基硫氨酯捕收剂,其制备路线如图3所示^[8]。将异丙基黄药(0.11 mol)和30 mL蒸馏水加入三颈烧瓶中,并在25℃搅拌溶解后,加入氯乙酸钠(0.1 mol)并在40℃反应2 h得到含黄原酸酯和氯化钠的混合溶液。之后将乙醇胺/异丙醇胺/正丙醇胺加入混合物中并在30℃下氨解1 h,分离油相产物即可得到对应的硫氨

酯粗产品。为了进一步纯化产物,将粗产物用蒸馏水洗涤三次后通过柱层析分离得到目标产物,纯化后的产品用于表征和浮选试验。

对比图3所示的制备路线可以发现,羟基硫氨酯产品可以通过在原有工艺的基础上直接将乙胺替换为乙醇胺进行生产,在生产新型羟基硫氨酯捕收剂的同时,杜绝了乙胺气体泄漏的风险,使得生产过程更加安全、环保。

1.3 浮选试验

1.3.1 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验在XFGCII自吸式浮选机上使用35 mL浮选槽进行。搅拌速度固定为1 650 r/min。每次试验将2.0 g矿样与一定量的水一起加入浮选槽中,

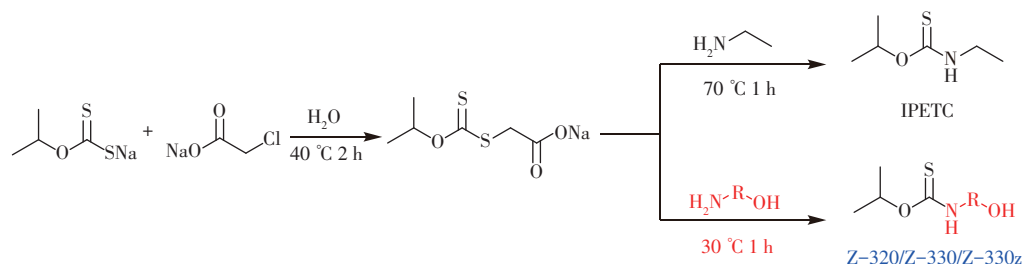


图3 IPETC及羟基硫氨酯的制备路线

Fig. 3 Preparation route of IPETC and hydroxythionocarbamate

启动浮选机搅拌3 min, 得到均匀的矿浆。随后加入盐酸或氢氧化钠溶液将矿浆的pH值调节至所需值并继续搅拌2 min。然后将一定浓度和体积的捕收剂溶液添加到矿浆中, 并继续搅拌3 min。加入1 mL甲基异丁基甲醇(MIBC)溶液(2.25×10^{-2} mol/L), 继续搅拌1 min。最后, 收集浮选精矿3 min, 过滤并干燥精矿和尾矿, 按照选矿回收率的计算公式(1)计算回收率。

$$R_k = \frac{M_k}{M_k + M_x} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_k 为浮选回收率, %; M_k 为精矿质量, g; M_x 为尾矿质量, g。

作为对比药剂的异丁基黄原酸盐(SIBX)是经过丙酮和石油醚重结晶处理的高纯度样品, 而O-异丙基-N-乙基硫氨酯(IPETC)则符合有色行业标准YS/T 357-2015中特级品的要求。

1.3.2 实际矿浮选试验

硫化铜实际矿石来自东北某铜矿, 含铜0.45%。浮选流程如下: 每次试验将500 g矿石粉末、300 mL水和一定量的石灰加入球磨机中进行研磨, 直至矿物粒径符合入选要求。然后将矿浆转移至1.5 L单槽浮选机中进行浮选试验。开启浮选机调浆3 min后, 加入捕收剂搅拌3 min。之后加入起泡剂, 再搅拌1 min。然后收集泡沫产品5 min作为精矿, 槽中的产品为尾矿。将精矿充分干燥后研磨制样并分析铜含量, 计算产率和回收率。

1.4 测试方法

1.4.1 NMR

以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标, 在Bruker Avance III核磁共振波谱仪上测定制备产物的 ^1H NMR和 ^{13}C NMR谱图。

1.4.2 DFT计算

使用Gaussian 16以及B3LYP-D3(BJ)^[16-18]泛函进行密度泛函理论(DFT)计算。对铜原子使用标准SDD基组, 其余原子使用6-311G(d, p)基组。对于携带负电荷的阴离子体系, 对非金属原子使用给非氢原子加弥散函数的6-311+G(d, p)基组。采用可极化连续介质模型的积分方程形式(IEF-PCM)来评估水作为溶剂时的溶剂效应, 溶剂性质采用内置参数。使用Multiwfn^[19, 20]对计算得到的波函数进行进一步分析, 并使用VMD实现可视化。

2 结果与讨论

2.1 捕收剂的结构

使用 ^1H NMR和 ^{13}C NMR对制备得到的Z-320、

Z-330和Z-330z三种羟基硫氨酯的结构进行了表征, 结果如下:

Z-320的 ^1H NMR谱如图4(a)所示, 氢元素的位移及其归属如下: ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 主要异构体(56%): $\delta(\text{ppm})=1.30(\text{d}, 6\text{H}), 3.27(\text{s}, 1\text{H}), 3.40(\text{q}, 2\text{H}), 3.70(\text{t}, 2\text{H}), 5.50(\text{m}, 1\text{H}), 7.06(\text{s}, 1\text{H})$; 次要异构体(44%): $\delta(\text{ppm})=1.34(\text{d}, 6\text{H}), 3.52(\text{s}, 1\text{H}), 3.70(\text{q}, 2\text{H}), 3.81(\text{t}, 2\text{H}), 5.50(\text{m}, 1\text{H}), 7.70(\text{m}, 1\text{H})$ 。

Z-320的 ^{13}C NMR谱图如图4(b)所示, 碳元素的位移及其归属如下: ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): 主要异构体(56%): $\delta(\text{ppm})=21.79(\text{CH}_3), 45.08(\text{CH}-\text{O}), 60.42(\text{CH}_2-\text{OH}), 74.01(\text{CH}_2-\text{NH}), 190.26(\text{C}=\text{S})$; 次要异构体(44%): $\delta(\text{ppm})=21.79(\text{CH}_3), 47.02(\text{CH}-\text{O}), 60.84(\text{CH}_2-\text{OH}), 75.94(\text{CH}_2-\text{NH}), 189.05(\text{C}=\text{S})$ 。

Z-330的 ^1H NMR谱如图4(c)所示, 氢元素的位移及其归属如下: ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 主要异构体(58%): $\delta(\text{ppm})=1.24(\text{d}, 3\text{H}), 1.30(\text{d}, 6\text{H}), 2.38(\text{s}, 1\text{H}), 3.14(\text{m}, 2\text{H}), 4.05(\text{m}, 1\text{H}), 5.56(\text{m}, 1\text{H}), 7.27(\text{s}, 1\text{H})$; 次要异构体(42%): $\delta(\text{ppm})=1.20(\text{d}, 3\text{H}), 1.34(\text{d}, 6\text{H}), 2.38(\text{s}, 1\text{H}), 3.39(\text{m}, 2\text{H}), 3.94(\text{m}, 1\text{H}), 5.56(\text{m}, 1\text{H}), 6.74(\text{s}, 1\text{H})$ 。

Z-330的 ^{13}C NMR谱图如图4(d)所示, 碳元素的位移及其归属如下: ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): 主要异构体(60%): $\delta(\text{ppm})=14.19(\text{CH}_3), 21.81(\text{CH}_3), 51.82(\text{CH}_2-\text{NH}), 66.74(\text{CH}-\text{OH}), 74.05(\text{CH}-\text{O}), 190.39(\text{C}=\text{S})$; 次要异构体(40%): $\delta(\text{ppm})=14.19(\text{CH}_3), 21.13(\text{CH}_3), 66.19(\text{CH}_2-\text{NH}), 60.16(\text{CH}-\text{OH}), 79.50(\text{CH}-\text{O}), 189.27(\text{C}=\text{S})$ 。

Z-330z的 ^1H NMR谱如图4(e)所示, 氢元素的位移及其归属如下: ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 主要异构体(59%): $\delta(\text{ppm})=0.95(\text{d}, 3\text{H}), 2.05(\text{m}, 1\text{H}), 2.48(\text{s}, 1\text{H}), 3.73(\text{m}, 2\text{H}), 3.85(\text{m}, 2\text{H}), 4.19(\text{d}, 2\text{H}), 6.90(\text{s}, 1\text{H})$; 次要异构体(41%): $\delta(\text{ppm})=0.97(\text{d}, 3\text{H}), 2.05(\text{m}, 1\text{H}), 2.81(\text{s}, 1\text{H}), 3.44(\text{m}, 2\text{H}), 3.73(\text{m}, 2\text{H}), 4.25(\text{d}, 2\text{H}), 7.49(\text{s}, 1\text{H})$ 。

Z-330z的 ^{13}C NMR谱图如图4(f)所示, 碳元素的位移及其归属如下: ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): 主要异构体(60%): $\delta(\text{ppm})=19.11(\text{CH}_3), 27.83(\text{CH}_2), 47.15(\text{CH}_2-\text{NH}), 60.56(\text{CH}_2-\text{OH}), 76.87(\text{CH}-\text{O}), 191.35(\text{C}=\text{S})$; 次要异构体(40%): $\delta(\text{ppm})=19.11(\text{CH}_3), 27.85(\text{CH}_2), 45.13(\text{CH}_2-\text{NH}), 61.10(\text{CH}_2-\text{OH}), 78.09(\text{CH}-\text{O}), 190.24(\text{C}=\text{S})$ 。

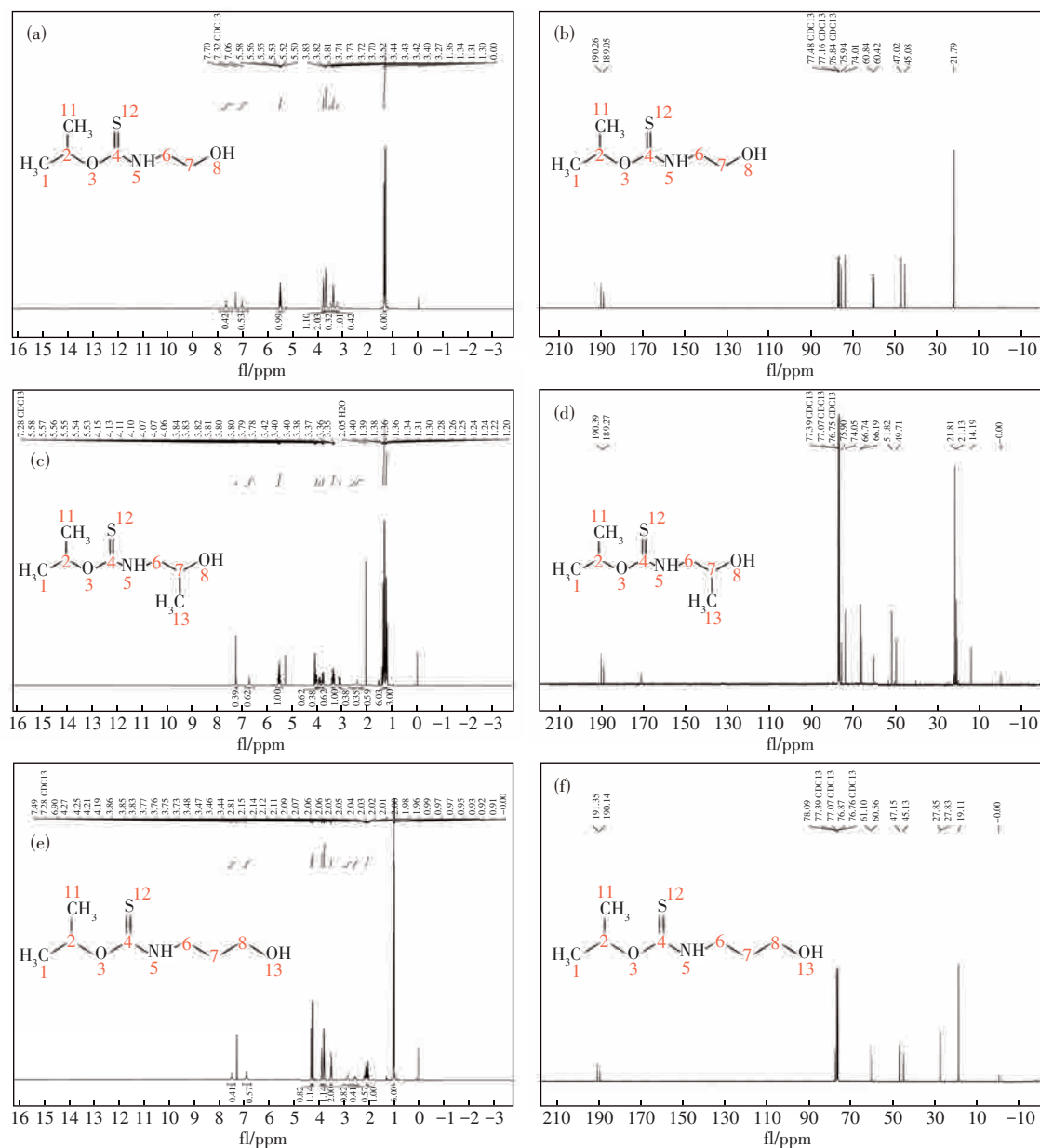


图4 三种羟基硫氨酯捕收剂的NMR结果

Fig. 4 The ^1H and ^{13}C NMR results of Z-320, Z-330 and Z-330z

核磁共振结果显示,三种羟基硫氨酯捕收剂的碳谱中碳原子的数量和化学位移以及氢谱中各不同化学环境的氢原子的裂分方式和积分面积都与其结构相吻合,表明所制备产物的结构与预期相符。此外,与我们之前的研究结果一致^[21],由于硫氨酯基离域 π 键共轭结构的存在,氮原子非常接近 sp^2 杂化,这使得C—N键的旋转能垒显著增加,导致包括羟基硫氨酯在内的多种硫氨酯类化合物都存在如图5所示的类似于顺反异构的两种稳定构象。

2.2 浮选结果

2.2.1 单矿物浮选试验

在矿浆pH值为8且起泡剂MIBC用量为 $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

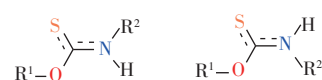


图5 硫氨酯的两种构象

Fig. 5 The conformations of thionocarbamates

的条件下,以IPETC和SIBX作为对比药剂,考察了三种羟基硫氨酯捕收剂的浓度及其与矿浆pH值对浮选效果的影响。图6(a)为黄铜矿浮选回收率与捕收剂浓度的关系。由图6(a)可知,随着捕收剂用量的增大,黄铜矿的浮选回收率增加,当捕收剂浓度达到 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, SIBX、IPETC、Z-320、Z-330、Z-330z对黄铜矿的浮选回收率分别为91.31%、

87.38%、84.59%、85.84%、91.36%，表明几种捕收剂对黄铜矿都有较强的捕收能力，捕收能力强弱顺序为：Z-330z>SIBX>IPETC>Z-330>Z-320。图 6(b) 为在捕收剂浓度为 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的条件下，矿浆 pH 值对黄铜矿浮选回收率的影响，

由图 6(b) 可知，SIBX 取得的浮选回收率随 pH 值的升高呈先增后减趋势，约在 pH=8 左右达到最大值，而羟基硫氨酯和 IPETC 的捕收能力受 pH 值的影响相对较小，仅在强碱性条件下出现回收率降低。

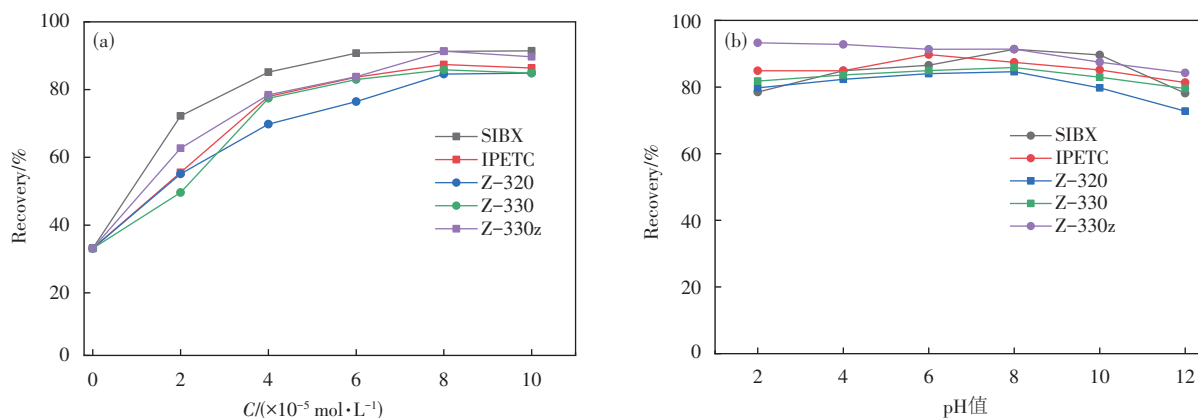


图 6 黄铜矿回收率与捕收剂用量(a)和矿浆 pH 值(b)的关系

Fig. 6 Relationship between the recovery of chalcopyrite with the amount of collector (a) and pulp pH value(b)

图 7(a) 为捕收剂浓度对黄铁矿浮选回收率的影响，由图 7(a) 可知，随着捕收剂用量的增大，黄铁矿的回收率增加，当捕收剂浓度为 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时，SIBX、IPETC、Z-320、Z-330、Z-330z 对黄铁矿的浮选回收率分别为 58.62%、18.64%、16.18%、15.71%、20.2%，表明 SIBX 对黄铁矿具有一定

的捕收能力，选择性较差，而 IPETC 和羟基硫氨酯捕收剂对黄铁矿的捕收能力都较弱，选择性较强。图 7(b) 为矿浆 pH 值对黄铁矿浮选回收率的影响，由图 7(b) 可知，在碱性条件下，黄铁矿的可浮性较差，几种硫氨酯捕收剂的捕收能力随 pH 值的变化趋势较为接近。

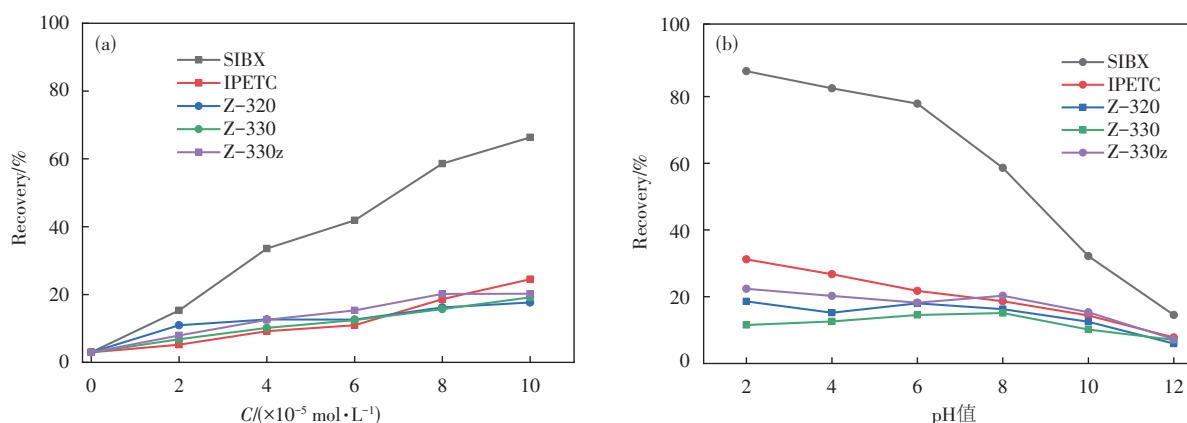


图 7 黄铁矿回收率与捕收剂用量(a)和矿浆 pH 值(b)的关系

Fig. 7 Relationship between the recovery of pyrite with the amount of collector (a) and pulp pH value(b)

2.2.2 实际矿浮选试验

使用三种羟基硫氨酯为捕收剂，对某含铜 0.45% 的硫化铜矿进行浮选试验。药剂制度为：磨矿细度为 -0.074 mm 含量占 65%，石灰用量为 2 000 g/t，矿浆 pH 值为 11，起泡剂松醇油用量为 32 g/t，浮选结果见表 2。结果显示，三种羟基硫氨酯捕收剂的选择

性都优于 IPETC，且 Z-330z 的捕收能力和选择性都优于 IPETC。使用 Z-330z 作捕收剂时，精矿品位和回收率相比 IPETC 分别提高了 0.17 和 1.91 百分点。

2.3 DFT 计算

2.3.1 分子结构优化及表面性质

静电势不仅是评估分子间静电相互作用的关键

表2 硫化铜实际矿浮选结果

Table 2 The flotation results of copper sulphide ore				/%
药剂用量/(g·t ⁻¹)	产品	产率	Cu品位	Cu回收率
IPETC 32, 松醇油 32	精矿	59.86	2.44	64.91
	尾矿	440.14	0.18	35.09
	原矿	500.0	0.45	100.0
Z-320 32, 松醇油 32	精矿	45.22	2.97	59.69
	尾矿	454.78	0.20	40.31
	原矿	500.0	0.45	100.0
Z-330 32, 松醇油 32	精矿	53.41	2.65	62.91
	尾矿	446.59	0.19	37.09
	原矿	500.0	0.45	100.0
Z-330z 32, 松醇油 32	精矿	57.60	2.61	66.82
	尾矿	442.40	0.17	33.18
	原矿	500.0	0.45	100.0

指标,还是预测反应活性位点的重要辅助手段,范德华表面的分子静电势能够较好地反映捕收剂与活性位点或其他分子作用时的表面性质^[22],因此计算了Z-330z和IPETC的静电势着色的分子范德华表面图,如图8所示。图中红色区域代表静电势为正的区城,蓝色代表静电势为负的区域。从图8中可以看出,由于传统的IPETC捕收剂为非离子型的极性分子,表面静电势的极值较小,且静电势为负的区域主要集中在硫氨基基的硫原子附近,极小值为-150.73 kJ/mol,静电势为正的区城主要为非极性的烷基部分。Z-330z在硫原子附近区域的静电势极小值为-151.90 kJ/mol,表明相比于传统的二烷基硫氨基酯IPETC,羟基的引入对硫原子附近的静电势影响较小。此外,相比于IPETC,Z-330z的分子中在羟基氧原子附近出现了一个额外的静电势为负的区域,且该区域的静电势极小值为-125.36 kJ/mol,与硫氨基基处的极小值接近,表明羟基的引入使得IPETC具有了额外的静电作用中心,使其更易与阳离子位点作用。由于捕收剂分子与矿物表面活性位点之间发生化学作用的重要条件之一,是捕收剂-活性位点对的电子转移,这是分子表面静电势无法描述的,因此进一步计算了两种捕收剂的平均局部离子化能(ALIE),结果如图9所示。

ALIE是一种用于评估三维空间中特定位置电子电离的难易程度的实空间函数,其数值越小,表明电子被体系束缚得越弱,从而更容易与金属活性中心发生电子转移,形成 σ 配键^[23]。ALIE结果显示,在IPETC分子中,只有硫氨基基具备较强的给电子能力,是主要的活性中心,而引入羟基后,Z-330z分子中 sp^3 杂化的羟基氧原子的两对孤对电子附近同样出现了蓝色区域,具有较强的给电子的能力,使Z-330z

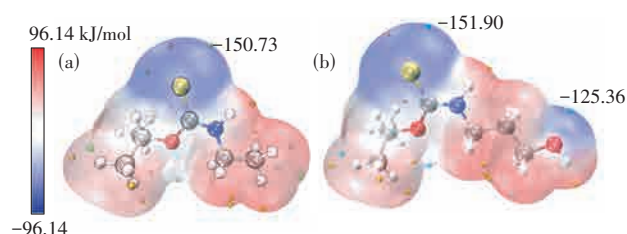


图8 IPETC(a)和Z-330z(b)的静电势着色的分子范德华表面,范德华表面上的静电势局部极小点和局部极大点分别以蓝色小球和橙色小球表示

Fig. 8 ESP mapped vdW surface of IPETC(a) and Z-330z(b), the local minima and maxima of ESP on vdW surface are represented by blue and orange spheres respectively

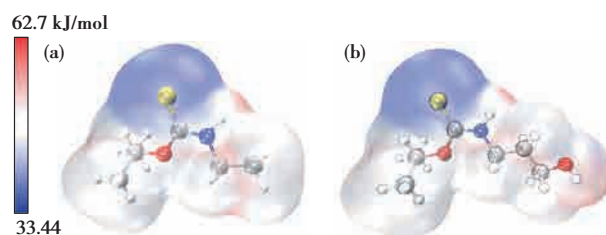


图9 IPETC(a)和Z-330z(b)的平均局部离子化能

Fig. 9 Averaged local ionization energy of IPETC(a) and Z-330z(b)

分子具有额外的给电子中心。

综上所述,羟基的引入虽然没有对硫氨基基的电荷分布造成显著影响,但有效改变了Z-330z分子整体的电荷分布,使分子表面具有额外的静电相互作用中心和给电子中心。静电势为负的区域面积和占比的增加使得Z-330z分子更易接近矿物表面荷正电的金属原子位点,而给电子中心的增加将使得Z-330z更易给出电子,具备更强的反应活性。

2.3.2 前线分子轨道分析

静电势决定了分子或原子间发生静电相互作用的能力和区域,而分子的前线轨道则是捕收剂与矿物表面的活性位点之间配位键和反馈 π 键形成的重要判据。IPETC和Z-330z的前线轨道如图10所示。由图10可知,IPETC和Z-330z的HOMO都主要为硫氨酯基中硫原子的孤对电子所在轨道,氧原子的孤对电子所在轨道也有贡献,LUMO则主要为硫氨酯基共轭结构的 π^* 轨道。羟基的引入对硫氨酯的前线轨道影响较小,两种捕收剂的轨道组成和轨道能量都较为接近。

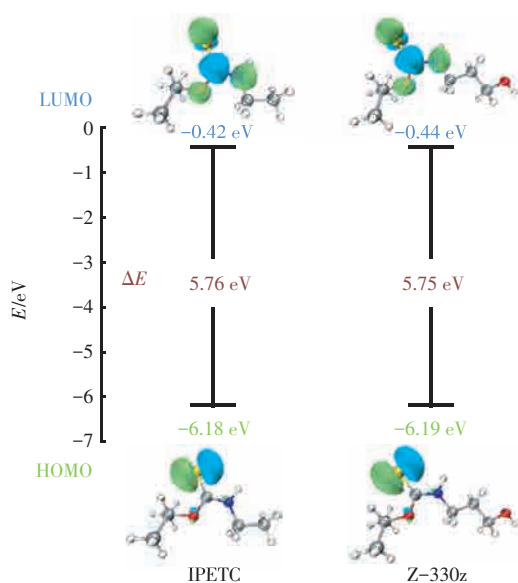


图10 IPETC和Z-330z的前线轨道分布及能量

Fig. 10 The frontier orbital distribution and energy of IPETC and Z-330z

2.3.3 结合模型

为了更好地理解Z-330z与矿物表面活性位点的作用方式,计算了Z-330z与铜离子的结合模型,并使用基于Hirshfeld分子密度划分的独立梯度模型(IGMH)考察了Z-330z和铜离子之间的相互作用,结果如图11所示。图11(a)为使用IGMH分析后得到的Z-330z与铜离子的结合模型,图11(b)为IGMH图中 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 着色的常规解释。结合模型和IGMH分

析显示,Z-330z能够通过硫氨酯基中的氮、硫原子和羟基氧原子通过爪状配位的方式与铜离子结合,且三个原子与铜离子的作用都较强达到离子键水平并具有部分共价性质。

上述计算结果表明,羟基的引入没有改变硫氨酯基的电子结构,这可以很好地解释其与传统硫氨酯捕收剂相似的浮选规律。但羟基的引入使Z-330z的分子表面中静电势为负的区域显著增加,增强了其与带正电的矿物表面间的相互吸引,并有可能作为第二给电子中心,以三齿爪状配位的形式与铜离子位点相互作用,从而导致比传统硫氨酯捕收剂更强的捕收能力和选择性。

3 结论

针对传统硫化矿捕收剂的选择性和捕收能力有待提高的问题,基于中心原子配位原理和分子内协同效应,设计并制备了三种新型羟基硫氨酯捕收剂(Z-320、Z-330和Z-330z),并对其结构和浮选性能进行了研究。

NMR结果表明,三种羟基硫氨酯捕收剂都存在类似于顺反异构的两种稳定异构体,浮选试验结果表明,相比于传统的IPETC捕收剂,新型羟基硫氨酯捕收剂在黄铜矿的浮选中表现出了更高的选择性和捕收能力。Z-330z捕收剂在实际矿浮选试验中,取得的精矿品位和回收率相比IPETC分别提高了0.17和1.91百分点。这表明羟基硫氨酯捕收剂在硫化矿浮选中具有潜在的应用价值。DFT计算进一步揭示了羟基的引入改变了捕收剂分子的电荷分布,增加了分子表面的静电相互作用中心和给电子中心,从而强化了捕收剂与矿物表面的相互作用。

综上所述,本研究基于中心原子配位原理和分子内协同效应对硫氨酯捕收剂进行了分子设计和功能强化,成功开发了新型羟基硫氨酯捕收剂,为兼具高选择性和强捕收能力的硫化矿捕收剂的分子设计提供了新的思路和方法。

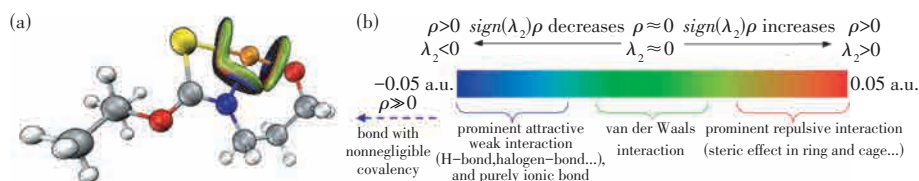


图11 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 着色的IGMH分析结果(a)以及对 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 的着色的说明(b)

Fig. 11 The $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ colored IGMH of cluster (a) and common interpretation of coloring method of mapped function $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ in IGMH maps (b)

参考文献

- [1] HARTMANN R, BEAUMONT M, PASQUIE E, et al. N-alkylated chitin nanocrystals as a collector in malachite flotation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(32): 10570-10578.
- [2] WANG W F, MA X, LIN Q Y, et al. A green flotation collector towards efficient separation of chalcopyrite from pyrite with high selectivity[J]. Minerals Engineering, 2023, 201: 108227. DOI: 10.1016/j.mineng. 2023. 108227.
- [3] BUCKLEY A N, HOPE G A, LEE K C, et al. Adsorption of O-isopropyl-N-ethyl thionocarbamate on Cu sulfide ore minerals[J]. Minerals Engineering, 2014, 69: 120-132.
- [4] MILENTIJEVIC G, MARINKOVIC A, RANCIC M, et al. New facile one-pot synthesis of isobutyl thiocarbamate in recycling solvent mixture[J]. Minerals, 2021, 11(12): 1346. DOI: 10.3390/min11121346.
- [5] RANJBAR-KARIMI R, ASADI M, TALEBIZADEH A, et al. Synthesis of some thionocarbamates from O-isopropyl xanthate and amines using Pd/Ti-HMS-10 as catalyst in water[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2016, 13(10): 1867-1874.
- [6] LEPPINEN J O, BASULIO C I, YOON R H. FTIR study of thionocarbamate adsorption on sulfide minerals[J]. Colloids Surfaces, 1988, 32: 113-125.
- [7] BOGDANOV O S, VAINSHENKER I A, PODNEK A K, et al. Trends in the search for effective collectors[J]. Tsvetnye Metally, 1976, 17(4): 79-85.
- [8] TIAN X, LI X, BI P. Effect of O-isobutyl-N-ethyl thionocarbamates on flotation behavior of porphyry copper ore and its adsorption mechanism[J]. Applied Surface Science, 2020, 503: 144313. DOI: 10.1016/j.apsusc. 2019. 144313.
- [9] 栾和林. 新型捕收剂PAC系列产品的研制与应用[J]. 有色金属, 1998, 50(3): 34-40.
- LUAN Helin. Development and application of new collector PAC series products[J]. Nonferrous Metals, 1998, 50(3): 34-40.
- [10] LIU G Y, ZHONG H, DAI T G. Investigation of the selectivity of ethoxycarbonyl thionocarbamates during the flotation of copper sulfides[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2008, 25(1): 19-24.
- [11] 翁志财, 曹飞, 邱仙辉, 等. O-异丙基-N-丙基硫氨酯浮选性能的密度泛函研究[J]. 矿产保护与利用, 2018, 38(3): 43-48.
- WENG Zhicai, CAO Fei, QIU Xianhui, et al. Density functional theory study on flotation performance of O-isopropyl-N-propyl thionocarbamate[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018, 38(3): 43-48.
- [12] CAO F, SUN D S, QIU X H, et al. Synthesis of novel thionocarbamate for copper-sulfur flotation separation and its adsorption mechanism[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(8): 2709-2718.
- [13] 唐林生, 李高宁, 林强. O-乙基-N, N-二甲基硫氨酯的催化合成及浮选性能[J]. 有色金属(选矿部分), 2000(3): 33-34, 28.
- TANG Linsheng, LI Gaoning, LIN Qiang. Catalytic synthesis and flotation properties of O-ethyl-N, N-dimethyl thiocarbamate [J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2000(3): 33-34, 28.
- [14] HUANG X P, HUANG K H, 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.
- [15] 郭永娜. α -羟基烷基次膦酸的合成及其萃取性能[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- GUO Yongna. Synthesis and extraction properties of α -hydroxyalkylphosphinic acids[D]. Changsha: Central South University, 2022.
- [16] STEPHENS P J, DEVLIN F J, CHABALOWSKI C F, et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(45): 11623-11627.
- [17] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction(DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(15): 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.
- [18] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory[J]. Journal of Computational Chemistry, 2011, 32(7): 1456-1465.
- [19] LU T, CHEN F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [20] LU T, CHEN Q. Independent gradient model based on hirshfeld partition: a new method for visual study of interactions in chemical systems[J]. Journal of Computational Chemistry, 2022, 43(8): 539-555.
- [21] LIN Q Y, WANG S, MA X, et al. O-Isobutyl-N-hydroxyethyl thionocarbamate: molecular behavior and

(下转第174页)

- LI Liaoyan, ZHONG Hong, FANG Ruochen. Application of new frother FG25 in flotation of copper sulfide ore and lead-zinc ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(3): 43-46.
- [19] 李俊辉. 环己烷氧化副产物的综合利用[J]. 化工环保, 2002(2): 88-90.
- LI Junhui. Comprehensive utilization of byproduct from cyclohexane oxygenation[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2002(2): 88-90.
- [20] 杨小燕, 施小红, 伍凯飞. 己内酰胺副产轻质油分离工艺探索[J]. 现代化工, 2009, 29(11): 71-73.
- YANG Xiaoyan, SHI Xiaohong, WU Kaifei. Exploration of separation process for light oil from byproducts in caprolactam production[J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29(11): 71-73.
- [21] 王帅, 黄家琦, 孟晓宇, 等. 浮选起泡剂的起泡性能测定实验设计[J]. 实验室科学, 2019, 22(3): 32-35.
- WANG Shuai, HUANG Jiaqi, MENG Xiaoyu, et al. Design of foaming property testing experiment of flotation frothers[J]. Laboratory Science, 2019, 22(3): 32-35.
- [22] NI C, BU X N, XIA W C, et al. Improving lignite flotation performance by enhancing the froth properties using polyoxyethylene sorbitan monostearate[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 155: 99-105.
- [23] CHENG Y L, MIN F F, LI H, et al. Effect of reagent interaction on froth stability of coal flotation[J]. Fuel, 2022, 318: 123417. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123417.
- [24] SHI Q H, ZHU H Z, SHEN T, et al. Effect of frother on bubble entraining particles in coal flotation[J]. Energy, 2024, 288: 129711. DOI: 10.1016/j.energy.2023.129711.
- (本文编辑 刘水红)
-
- (上接第 104 页)
- flotation mechanism to chalcopyrite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(26): 10090-10100.
- [22] MURRAY J S, POLITZER P. The electrostatic potential: an overview[J]. WIREs Computational Molecular Science, 2011, 1(2): 153-163.
- [23] BRINCK T, STENLID J H. The molecular surface property approach: A guide to chemical interactions in chemistry, medicine, and material science[J]. Advanced Theory and Simulations, 2019, 2(1): 1800149. DOI: 10.1002/adts.201800149.
- (本文编辑 汪东芳)