

П.М. СОЛОЖЕНКИН

*ФГБНУ «Институт проблем комплексного освоения недр» Российской академии наук, Москва, Россия,
solozhenkin@mail.ru***ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФЛОТАЦИИ КЛАСТЕРОВ МИНЕРАЛОВ ЭЛЕМЕНТОВ
ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ СОГЛАСНО КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИМ ПРЕДСТАВЛЕНИЯМ**

Построены 3D молекулярные модели для основных кластеров минералов элементов платиновой группы (ЭПГ). Для них определено растяжение валентных связей, изгиб валентных углов, поправки на изгиб-растяжение, внутреннее вращение, не $\frac{1}{4}$ ван-дер-ваальсово взаимодействие, $\frac{1}{4}$ ван-дер-ваальсово взаимодействие, диполь/дипольное взаимодействие и общая стерическая энергия, а также молекулярные орбитали и их уровень. Показано, что минералы характеризуются значениями абсолютной жесткости в пределах $\eta = 8,557 \div 4,058$ эВ и электроотрицательности $\chi = 7,197 \div 2,4205$ эВ. Перспективными из сульфидрильных реагентов - соединения на основе фосфора (III), изучены молекулярным моделированием. Определены основные физико-химические и компьютерные параметры реагентов - энергия связи, заряды отдельных атомов и расстояние между атомами в комплексах металлов. Предложен прогноз оценки активности собирателей (ПОАС) при флотации платиновых кластеров ЭПГ. При применении бутилксантогеновой кислоты ПОАС для штумпфлита (Pt_2Sb_2) составил - 2,3798, для рустенбургита (Pt_6Sn_2) - 2,7458 и для палладиевых кластеров - маякита $Pd_2Ni_2As_2$ составил - 4,1816 эВ. ПОАС при применении $(C_2H_5O)_2PCS_2H$ для штумпфлита составил - 42,9255, для рустенбургита (Pt_6Sn_2) - 4,0878, для мончеита ($PtTe_2$) - 6,2075 эВ и для туламинита ($FePt_2Cu$) составил - 10,5206 эВ и для палладиевых кластеров - маякита $Pd_2Ni_2As_2$ - 4,9242 эВ. ПОАС при применении $(C_2H_5O)_2PCS_2H$ для эрликминита OsS_2 - 5,4986 эВ и для лаурита RuS_2 - 7,7282. На основании полученных компьютерных данных соединения на основе фосфора (III) являются перспективными, предсказаны их технологические и флотационные свойства. Реагенты $(C_2H_5O)_2PCS_2H$, $(C_2H_5)_2PCS_2H$ являются перспективными для флотации руд, содержащих минералы платины: штумпфлита, рустенбургита, мончеита, туламинита, для минералов палладия: маякита, а также лаурита и эрликминита. Прогноз оценки активности собирателей обсуждается при флотации Pt, Pd - содержащих руд.

Ключевые слова: минералы элементов платиновой группы, молекулярное моделирование, флотореагенты, программа MORAC 2012, прогноз оценки активности собирателей

Введение. При переработке медно-никелевых руд особое внимание уделяют концентрированию минералов элементов платиновой группы. По многим причинам в литературе недостаточно освещается распределение ЭПГ по продуктам обогащения. Одной из причин этого является рассеянность минералов в природе и их редкость. Компьютерная технология позволяет изучать вещества, которые можно создать без их синтеза и детально изучить количественные корреляционные зависимости между структурой и свойствами химических соединений.

Молекулярное моделирование интенсивно развивается в последние годы. Значительные исследования по компьютерному моделированию оксидрильных реагентов проведены в Индии [1-2]. Детально изучены тионоккарбаматы с использованием теории функционала плотности (DFT) в КНР [3-4]. Молекулярное моделирование сульфидрильных реагентов было осуществлено в Турции и Финляндии [5 -8]. В России и Казахстане исследования в этой области также находят свое развитие [9-10].

Поэтому основной целью настоящей статьи является создание молекулярных моделей основных минералов ЭПГ, попытка осуществить их моделирование, изучить физико-химические свойства кластеров минералов ЭПГ и создать основы для прогноза оценки активности собирателей флотации.

Методология. В работе использована программа ChemBio 3D специализированного комплекса ChemOffice корпорации Cambridge Soft в основном для создания 3D моделей минералов, реагентов (композигов) и комплексов, которые минимизировали при использовании MM 2 и сохраняли с расширением mor.

Расчет же основных данных при компьютерном моделировании минералов, реагентов осуществляли самым современным методом PM 7 с помощью программного модуля MORAC 2012 с использованием файлов типа ARC и Gaussian OutPut. В работе были созданы (сконструированы) модели различных минералов (реагентов), названные нами кластерами минералов (реагентов). Их строение соответствует химической формуле, а расстояние между отдельными атомами соответствует известным табличным данным. Безусловно, данные кластеры не полностью отражают структуру минералов, но в настоящее время это удобный способ представить поверхностный слой минерала в процессе флотации.

Молекулярные модели кластеров ЭПГ. Известно, что количество минералов ЭПГ превышает 47 [11]. Были построены молекулярные модели для туламинита (Pt_2FeCu), сперрилита $PtAs_2$, куперита (PtS), изоферроплатины Pt_3Fe (Pt_6Fe_2), мончеита

PtTe_2 , рустенбургита Pt_3Sn , масловита $(\text{Pt}, \text{Pd})(\text{Bi}, \text{Te})_2$, штумпфлита PtSb (Pt_2Sb_2), теллурида палладия (IV) (меренскита PdTi_2) и сульфида осмия (IV) - эрликминита (OsS_2), лаурифта (RuS_2) - сульфида рутения, баоита (Rh_2S_3) - сульфида родия.

На рисунке 1 представлены только отдельные модели, интересные по форме.

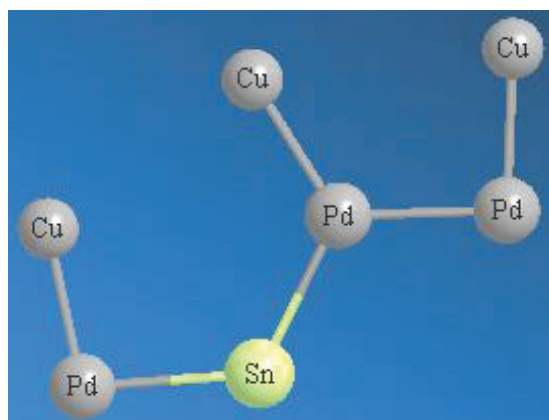
Данные модели позволили определить заряды на отдельных атомах, расстояние между атомами, молекулярные орбитали и их уровень.

Для кластеров минералов платины: сперрилифта (PtAs_2), туламинита, рустенбургита Pt_3Sn (Pt_6Sn_2) определено растяжение валентных связей, изгиб валентных углов, поправки на изгиб-растяжение, внутреннее вращение, не $\frac{1}{4}$ ван-дер-ваальсово взаимодействие, $\frac{1}{4}$ ван-дер-ваальсово взаимодействие, диполь/дипольное взаимодействие и общая стерическая энергия, а также молекулярные орбитали и их уровень

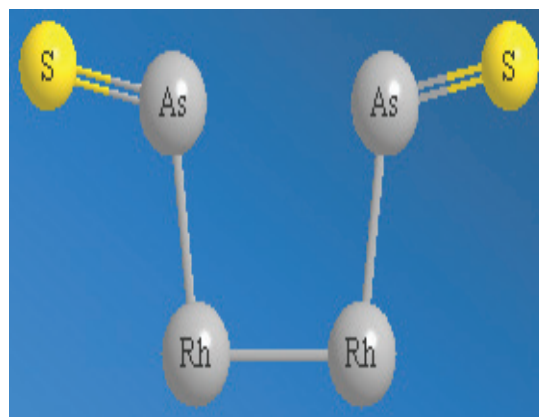
Общая энергия данных кластеров минералов платины колеблется в значительных пределах величин от 4,3562 до 986,7681 ккал/моль и связана с их природой и степенью окисления атомов.

Были изучены компьютерные параметры кластеров минералов палладия: маякита PdNiAs ($\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{As}_2$), палладоарсенита Pd_2As (Pd_4As_2), теллурида палладия PdTe_2 , паоловита Pd_2Sn (Pd_4Sn_2), полярита (соболевскита) PdBi (Pd_2Bi_2), садберрита PdSb (Pd_2Sb_2), а также холлингвортита RhAsS ($\text{Rh}_2\text{As}_2\text{S}_2$). Установлено, что энергия уменьшается в ряду: PdBi (Pd_2Bi_2) > PdSb (Pd_2Sb_2) > Pd_2As (Pd_4As_2)

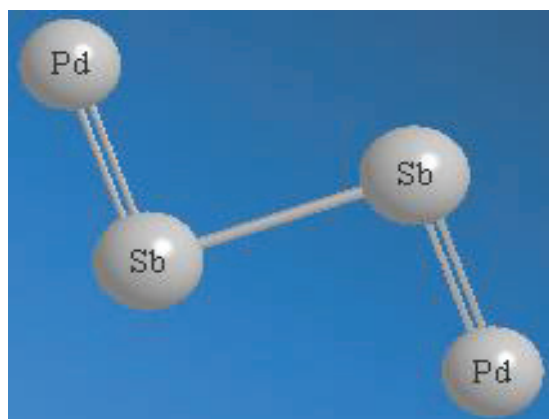
В таблице 1 представлены обобщенные величины уровня МО - высшей занятой молекулярной орбитали ВЗМО(НМО) и низшей свободной молекулярной орбитали НСМО(LUMO) различных кластеров минералов. По данным величинам и известным уравнениям были рассчитаны абсолютная жесткость η и абсолютная электроотрицательность χ кластеров минералов [12].



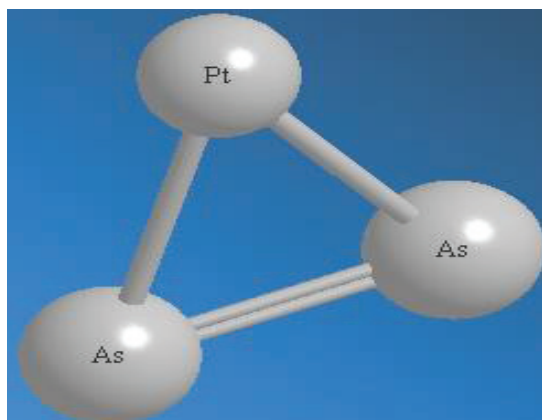
а



б



в



г

а - таймырит $(\text{Pd,Cu})_3\text{Sn}$, б - холлингвортит RhAsS ($\text{Rh}_2\text{As}_2\text{S}_2$),
в - садберрит PdSb (Pd_2Sb_2); г- сперрилит (PtAs_2)

Рисунок 1 - 3D молекулярные модели минералов

Таблица 1 - Уровень ВЗМО(НОМО) и НСМО(LUMO) кластеров минералов

Минералы	НОМО	LUMO	η	χ
Pt ₆ Fe ₂	-8.991 (-8.991)	-4.166 (-4.166)	4,825	6,5785
(Pd,Cu) ₃ Sn	-7.010 α SOMO	1.547 α LUMO	8,557	2,7315
	-6.185 β SOMO	1.344 β LUMO	7,529	2,4205
OsS ₂	-10.497	-2.730	7,767	6,6135
Pd ₂ Bi ₂	-8.044	-0.118	7,926	4,081
Pd ₂ Ni ₂ As ₂	-6.213 (-6.213)	-2.155 (-2.155)	4,058	4,184
Pd ₂ Sb ₂	-8.100	-1.452	6,648	4,776
Pd ₂ Sn	-7.423	0.701	8,124	3,361
Pt ₂ Sn	-9.341	-2.767	6,574	6,054
Pd ₄ As ₂	-8.051	-0.990	7,061	4,5205
Pd ₄ As ₂ (форма 2)	-7.910	-0.949	6,961	4,4295
Pd ₄ Sn ₂	-5.943	-0.271	5,672	3,107
PdS	-6.079	-0.402	5,677	3,2405
PdTe	-7.998	-2.255	5,743	5,1265
Ph ₂ S ₃	-7.609	-2.907	4,702	5,258
Pt ₂ Sb ₂	-9.769	-4.625	5,144	7,197
Pt ₂ Sb ₂ (Form2)	-9.516	-3.402	6,114	6,459
Pt ₆ Sn ₂	-9.569	-3.534	6,035	6,5515
PtAs ₂	-9.021	-2.671	6,35	5,846
PtS	-8.395 (-8.395)	-2.244 (-2.244)	6,151	5,3195
PtTe ₂	-7.112	-2.746	4,366	4,929
Ph ₂ As ₂ S ₂	-7.923 (-7.923)	-3.515 (-3.515)	4,408	5,719
RuS ₂	-7.908	-2.469	5,439	5,1885

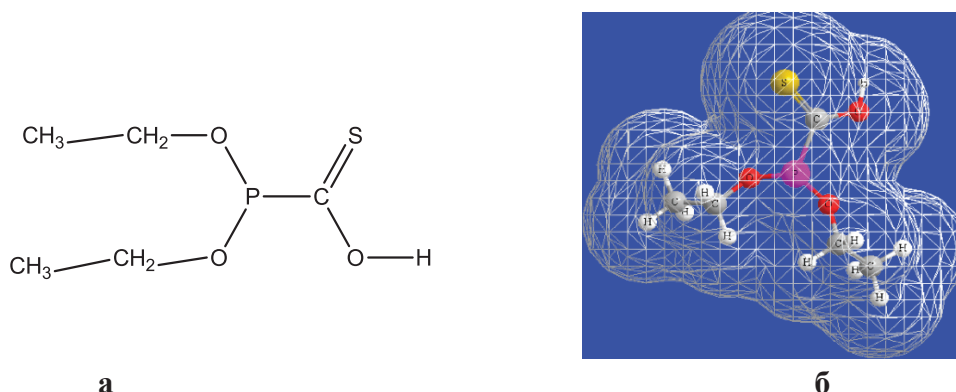
Представленные в таблице 1 минералы характеризуются значениями абсолютной жесткости $\eta = 8,557 \div 4,058$ эВ, электроотрицательности $\chi = 7,197 - 2,4205$ эВ. Для минералов характерны отрицательные величины ВЗМО(НОМО) и НСМО(LUMO).

Перспективные собиратели для флотации минералов ЭПГ. В статье демонстрируется эффективность компьютерной технологии и химических программ при изучении соединений на основе фосфора (III), как перспективных собирателей для флотации кластеров минералов ЭПГ. Известно, что флотореагенты на основе фосфора (V) типа диал-

килдитиофосфатов и диалкилдитиофосфинатов находят широкое применение в практике переработки руд.

Было выполнено молекулярное моделирование для соединений $(C_2H_5O)_2PCS_2H$, $(C_2H_5O)_2P-COSH$, $(C_2H_5O)_2PCSOH$, а также $(C_2H_5)_2PCS_2H$, $(C_2H_5)_2PCOSH$, $(C_2H_5)_2PCSOH$ и $(CH_3CHCH_3CH_2)_2PS_2H$ [13-16].

На рисунке 2 показана только отдельная 3D молекулярная модель соединения $(C_2H_5O)_2PCSOH$ на основе фосфора (III) из всех изученных соединений, аналогов диалкилдитиокарбаматов щелочных металлов:



а - структурная формула, б - 3D модель сетчатого типа с границами взаимодействия с водой

Рисунок 2 - 3D молекулярная модель соединения $(C_2H_5O)_2PCSO$

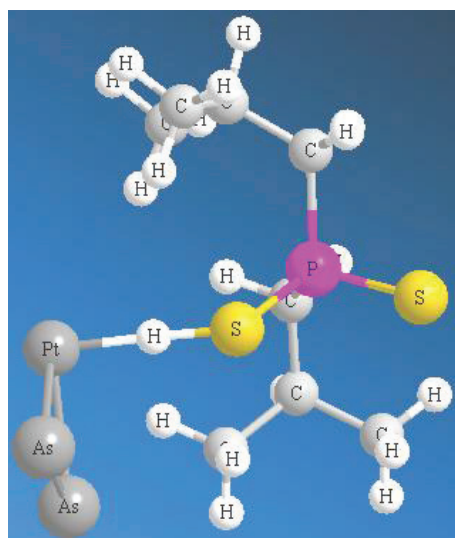
Создание флотационных комплексов, включающих кластеры минералов, связанных с сульфидрильным собирателем. Была разработана методика создания флотационных комплексов, включающая кластер минерала ЭПГ и связанного с атомом (атомами) минерала различных сульфидрильных собирателей (компози́тов).

На рисунке 3 показаны диизобутилдитиофосфиновая кислота $(\text{CH}_3\text{CHCH}_3\text{CH}_2)_2\text{PS}_2\text{H}$ - (ДИБДТФинК), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2\text{H}$, а также бутилк-

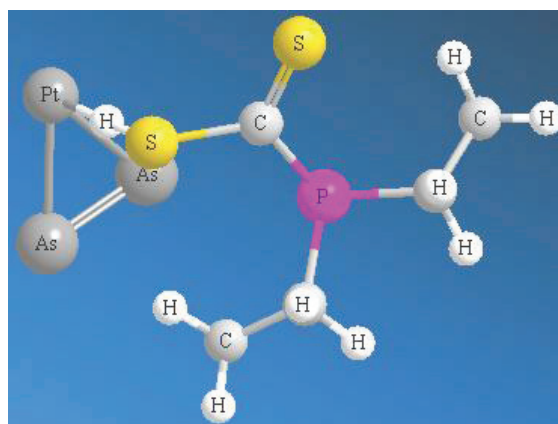
сантогеновая кислота, которые связаны с атомом Pt сперрилита.

Общая энергия флотационных комплексов незначительно изменяется в зависимости от типа собирателя, но значительно зависит от природы кластера минерала. Для комплекса сперрилита с собирателем общая энергия составляет 122,0066-123,3306 кал/моль.

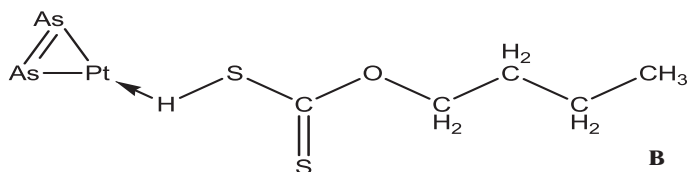
На рисунке 4 показаны схемы связывания $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2\text{H}$ с теллуридом платины и холлинчвортитом.



а



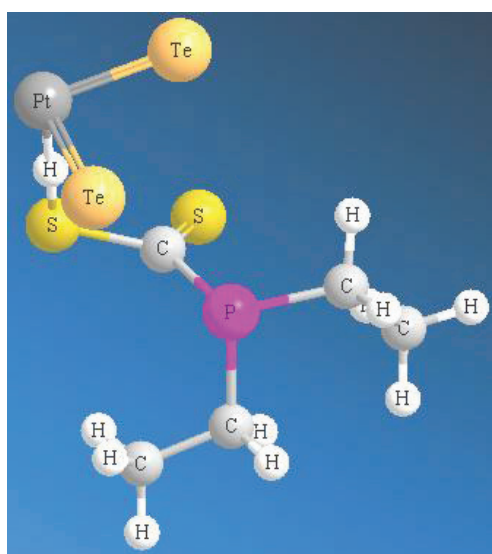
б



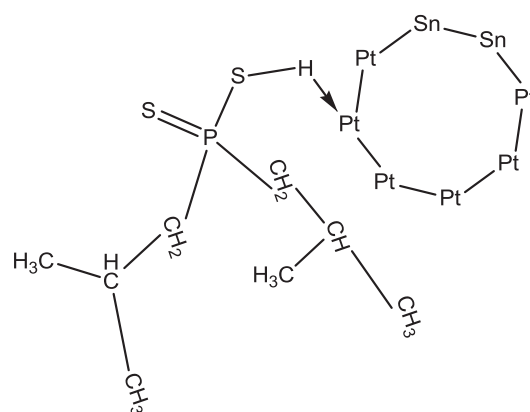
в

а - 3D шаростержневая модель диизобутилдитиофосфиновой кислоты, б - 3D шаростержневая модель $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2\text{H}$, в - исходная схема бутилксантогеновой кислоты с Pt кластером сперрилита

Рисунок 3. Схемы связывания собирателей с атомом кластера



а



б

а - 3D модель теллурида платины; б – структурная формула холлинчвортита

Рисунок 4 Схемы связывания $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2\text{H}$ с теллуридом платины и холлинчвортитом

Авторы [1] показали, что расстояния между атомами кластера и собирателя указывают на тесное их взаимодействие. Величина этого расстояния может характеризовать флотацию минералов. Поэтому

было измерено расстояние между атомами кластера и собирателя. Цифры в скобках указывают на номер атома в молекуле.

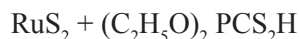
Установлено, например, для:



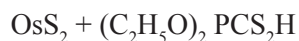
Pt(12)-H(8)-1,653 Å; S(7)-H(8)-1,353 Å
S(7)-H(8)-1,343 Å; C(6)-S(7)-1,812 Å;
C(6)-S(9)-1,575 Å; P(5)-C(6)-1,864 Å
C(6) – S(7)H=1,812 Å > C(6) = S(9) = 1,575 Å



Pd(13)-H(8)-1,634 Å; S(7)-H(8)-1,354 Å;
Pd(13)-Te(14)- 2,287 Å



Ru(13)-H(8)-1,604 Å; S(7)-H(8)-1,356 Å;
S(12)-Ru(13)-1,953 Å



Os(13)-H(8)-1,614 Å; S(12)-Os(13)-1,961 Å
S(7)-H(8)-1,355 Å; C(6)-S(7)-1,817 Å;
C(6)-S(7)-1,817 Å; C(6)-S(9)-1,575 Å;
P(5)-C(6)-1,863 Å

Например,



Pd(1)-S(13) - 2,300 Å; C(12)-S(13) - 1,815 Å; C(12)-S(14) - 1,577 Å;
P(11)-C(12) - 1,864 Å; Pd(1)-As(2) - 2,480 Å; Pd(1)-Pd(4) - 2,560 Å



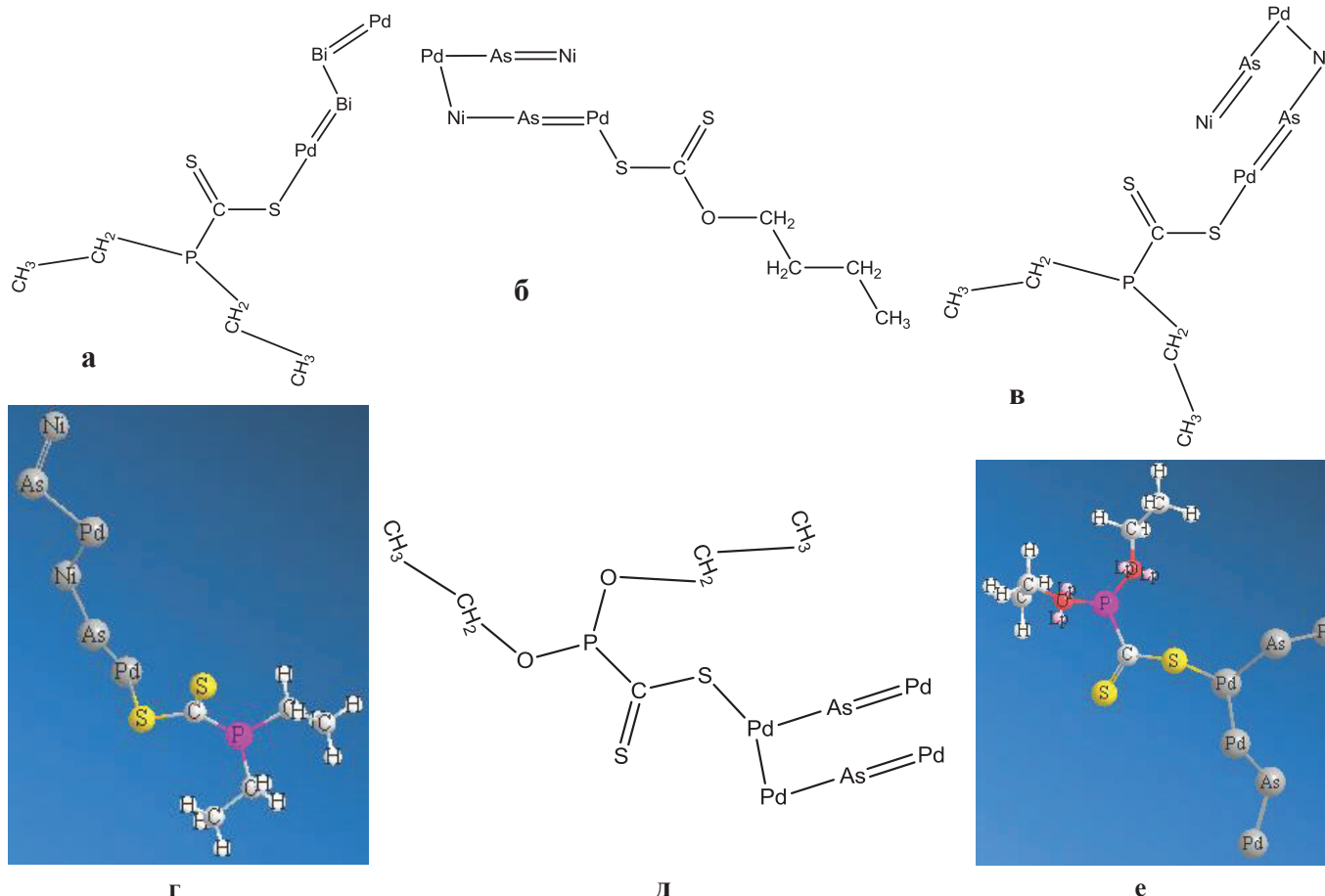
Pd(3)-S(14) - 2,300 Å; As(2)-Pd(4) - 2,133 Å; C(12)-S(13) - 1,583 Å;
O(7)-C(12) - 1,357 Å

в комплексе



S(10)-Pd(14) - 2,299 Å; P(4)-S(10) - 2,113 Å;
P(4)-S(11) - 1,822 Å; As(13)-Pd(14) - 2,333 Å; P(4)-C(9) - 1,883 Å.

На рисунке 5 показаны молекулярные модели, образованные с использованием реакции присоединения.



а - $\text{Pd}_2\text{Bi}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2$; б - $\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{As}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2$; в - $\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{As}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2$; г - шаростержневая модель $\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{As}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2$; д - $\text{Pd}_4\text{As}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCS}_2$; е - шаростержневая модель $\text{Pd}_4\text{As}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCS}_2$

Рисунок 5. Молекулярные модели, образованные реакциями присоединения

НОМО и LUMO орбитали молекул известны как пограничные орбитали и большинство химических реакций включает движение электронов между ними.

Показано, что высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) сильно локализована на атомах серы, и энергия ВЗМО может быть использована как реакционный показатель (дескриптор) для флотационной активности тиольных собирателей.

Для установления флотационной способности 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:

$$\Delta E = E_{\text{комплекс}} - (E_{\text{кластера}} + E_{\text{собирателя}}), \text{ эВ (ПОАС)}$$

Чем меньше величина ПОАС, тем более предпочтительно взаимодействие собирателя с кластером минерала.

Используя полученные данные по энергии ВЗМО и ΔE , собиратели можно классифицировать и сравнивать относительно реперного собирателя бутилксантогеновой кислоты с величиной ПОАС -2,8624 эВ.

В таблице 2 представлены ПОАС для кластеров элементов платиновой группы и различных собирателей.

ПОАС при применении бутилксантогеновой кислоты для штумпфлита (Pt_2Sb_2) составил -2,3798, для рустенбургита (Pt_6Sn_2) -2,7458.

ПОАС при применении $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCS}_2\text{H}$ для штумпфлита составил - 42,9255, для рустенбургита (Pt_6Sn_2) - 4,0878, для мончеита (PtTe_2) - 6,2075 эВ (а при применении $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2\text{H}$ -12,9731 эВ) и для туламинита (FePt_2Cu) составил -10,5206 эВ.

ПОАС при использовании $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCS}_2\text{H}$ для эрликминита OsS_2 - 5,4986 эВ и для лаурита RuS_2 - 7,7282.

Аналогичные исследования выполнены и для палладиевых кластеров, а также для RuS_2 и OsS_2 ЭПГ.

ПОАС для палладиевых кластеров элементов платиновой группы и различных собирателей составил: для маякита $\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{As}_2$ при применении бутилксантогеновой кислоты - 4,1816, при

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2\text{H}$ - 4,4461, при $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCS}_2\text{H}$ - 4,9242; при диизобутилдитиофосфиновой кислоте -3,334 эВ.

При применении бутилксантогеновой кислоты и с учетом величины ПОАС можно считать, что преимущественная флотируемость кластеров ЭПГ расположится в следующем порядке $\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{As}_2$ (-4,1816) > PdS (-3,7165) > $\text{PdBi}(\text{Pd}_2\text{Bi}_2)$ (-2,3695) > Pd_2As (-1,2827) > Pd_2Sn (-0,8096) > $\text{RhAsS}(\text{Rh}_2\text{As}_2\text{S}_2)$ (-0,4268) > Pd_2Sb_2 (-0,0036).

В случае применения $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2\text{H}$ и с учетом величины ПОАС можно считать, что преимущественная флотируемость Pd кластеров ЭПГ расположится в следующем порядке: холланчвортит $\text{RhAsS}(\text{Rh}_2\text{As}_2\text{S}_2)$ (-10,7505) > маякит $\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{As}_2$ (-4,4461) > паоловит Pd_2Sn (-4,2535) > висоцкит PdS (-3,6289) > полярит $\text{PdBi}(\text{Pd}_2\text{Bi}_2)$ (-1,7581) > палладоарсенит Pd_2As (-1,2161) > садберрит Pd_2Sb_2 (-0,0241).

В случае применения $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCS}_2\text{H}$ и с учетом величины ПОАС можно считать, что преимущественная флотируемость кластеров ЭПГ расположится в следующем порядке: холланчвортит $\text{RhAsS}(\text{Rh}_2\text{As}_2\text{S}_2)$ (-9,5077) > маякит $\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{As}_2$ (-4,9242) > висоцкит PdS (-3,5588) > садберрит Pd_2Sb_2 (-3,4152) > паоловит Pd_2Sn (-0,9803) > полярит $\text{PdBi}(\text{Pd}_2\text{Bi}_2)$ (-0,0848) > палладоарсенит Pd_2As (+0,7589).

Выводы. Построены 3D молекулярные модели для основных кластеров минералов элементов платиновой группы. Показано, что минералы характеризуются значениями абсолютной жесткости в пределах $\eta = 8,557 \div 4,058$ эВ и электроотрицательность $-\chi = 7,197 \div 2,4205$ эВ. Изучены методом молекулярного моделирования сульфгидрильные реагенты на основе фосфора (III). Определены основные физико-химические и компьютерные параметры реагентов - энергия связи, заряды отдельных атомов и расстояние между атомами в комплексах металлов.

Предложен прогноз оценки активности собирателей при флотации платиновых кластеров элементов платиновой группы. ПОАС при применении бутилксантогеновой кислоты для штумпфлита (Pt_2Sb_2) составил - 2,3798, для рустенбургита (Pt_6Sn_2) - 2,7458 и для палладиевых

Таблица 2. Прогноз оценки активности собирателей для платиновых кластеров ЭПГ

Кластер ЭПГ	Бутил ксантогеновая кислота	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2\text{H}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCS}_2\text{H}$	Диизобутил дитиофосфиновая кислота
Туламинит (FePt_2Cu)	-	-	-10,5206	-
Штумпфлит (Pt_2Sb_2)	-2,3798	-4,5147	- 42,9255	-
Рустенбургит (Pt_6Sn_2)	-2,7458	-4,0884	-4,0878	-5,0096
Сперрилит (PtAs_2)	-3,8736	-4,0711	-	-4,2111
Куперит (PtS)	-2,6281	-2,0634	-0,5311	-0,2855
Мончеит (PtTe_2)	-	-12,9731	-6,2075	-

кластеров для маякита $\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{As}_2$ составил - 4,1816 эВ.

ПОАС при применении $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCS}_2\text{H}$ для штурмфлита составил - 42,9255, для рустенбургита (Pt_6Sn_2) - 4,0878, для мончеита (PtTe_2) - 6,2075 эВ и для туламинита (FePt_2Cu) составил - 10,5206 эВ и для палладиевых кластеров для маякита $\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{As}_2$ - 4,9242 эВ.

ПОАС при использовании $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCS}_2\text{H}$ составил для эрликминита OsS_2 -5,4986 эВ и для лаурита RuS_2 -7,7282.

На основании компьютерных данных установлено, что заслуживают внимания соединения на основе фосфора (III), технологические и флотационные свойства которых предсказаны. Реагенты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCS}_2\text{H}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCS}_2\text{H}$ являются перспективными для флотации руд, содержащих минералы платины: штурмфлита, рустенбургита, мончеита, туламинита; минералы палладия: маякита, а также лаурита и эрликминита. Прогноз оценки активности собирателей обсуждается при флотации Pt, Pd - содержащих руд. Данные реагенты также целесообразны для флотации висмута, ковеллина и джезказганита.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Pradip, Beena Rai. Molecular modeling and rational design of flotation reagents // *Int. J. Miner. Process.* 2003. 72, 95–110 P.
- 2 Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Materials, (Ed.) Beena Rai, ISBN: 9781439840788, ISBN 10: 1439840784, 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. 21. P.1650-1654.
- 4 Guangyi Liu, Hong Zhong, Tagen Dai, Liuyin Xia. // XXVI International Mineral Processing Congress - IMPC-2012: Books of Abstracts. New Delhi, India, September 24-28, 2012. -V. 2,-.638 p.
- 5 Yekeler M., Yekeler H. Reactivities of some thiol collectors and their interactions with Ag^+ ion by molecular modeling // *Appl. Surf. Sci.* - 2004. – 236 – P. 435–443.
- 6 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 - 286, P. 121–125.
- 7 Porento M., Hirva P. Theoretical studies on the interaction of anionic collectors with Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions // *Theor. Chem. Acc.* – 2002. – 107. – P. 200–205.
- 8 Porento M., Hirva P. A theoretical study on the interaction of sulphydryl surfactants with a covellite (001) surface // *Surf. Sci.* – 2004. – 555. P. 75–82.
- 9 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. Под общей редакцией С.И.

Иванкова. Обзорная информация. М.: ВИНТИ. – 2013. № 1. – 121 с.

10 Тусупбаев Н.К., Тусупбаев С.Н., Бектурганов Н.С., Семушкина Л.В. Квантово-химическое исследование реакционной способности флотореагентов тетрагидропиранового ряда // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья: Матер. Междунар. совещания Плаксинские чтения 2011, Верхняя Пышма, 19-24 сентября 2011. Екатеринбург: Форт Диалог - Исеть. 2011. С.516—519.

11 Комарова М.З., Козырев С.М., Дедеев А.В., Вахрушева А.П., Пигарева П.В. Благороднометаллическая минерализация медно-никелевых вкрапленных руд Масловского месторождения (Норильский район) // Горный журнал. Специальный выпуск - Цветные металлы. - 2011, № 8/9.август-сентябрь. С. 35-41.

12 Реутов О.А., Курц А.П., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2005. 567 с.

13 Solozhenkin Peter M, Solozhenkin Oleg I. and Sanda Krausz. Prediction of Efficiency of Flotation Collectors Based on Quatum Chemical Computations // XXVI International Mineral Processing Congress- IMPC-2012: Books of Abstracts. New Delhi, India, September 24-28, 2012, V. 2, p.638.

14 Соложенкин П.М. Квантово-химические и молекулярно-динамические аспекты прогнозирования свойств собирателей металлов из продуктивных растворов цветных металлов // Неделя горняка 2012: Труды междунар. научного симпозиума. М.: Горная книга 2012.-NOR1, 632 с., С 431 -455.

15 Соложенкин П.М. Создание прототипов сульфидных минералов и взаимодействие их с реагентами в процессе флотации и выщелачивания руд, квантово - механическим методом // Неделя горняка 2013: Труды междунар. научного симпозиума. М.: Горная книга 2013.- № OB1. - С 397 -424,

16 Соложенкин П. М. Физико-химические технологии переработки элементов платиновой группы и подгруппы мышьяка на основе молекулярного моделирования // Неделя горняка 2014: Труды междунар. научного симпозиума. М.: Горная книга 2014. - № OB1. - С 374 -399.

REFERENCES

- 1 Pradip, Beena Rai. *Int. J. Miner. Process.* **2003**. 72. 95–110 (in Eng).
- 2 *Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Materials*, (Ed.) Beena Rai, ISBN: 9781439840788, ISBN 10: 1439840784, Publication Date: March, **2012** (in Eng).
- 3 Guangyi Liu, Hong Zhong, Tagen Dai, Liuyin Xia. *Mineral Engineering.* **2008**. 21. 650-1654 (in Eng).
- 4 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**. 2. 638 (in Eng).
- 5 Yekeler M., Yekeler H. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**. 236. 435–443 (in Eng).
- 6 Yekeler M., Yekeler H. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2006**. 286. 121–125 (in Eng).
- 7 Porento M., Hirva P. *Theor. Chem. Acc.* **2002**. 107. 200–205 (in Eng).

- 8 Porento M., Hirva P. *Surf. Sci.* **2004**. 555. 75–82 (in Eng).
- 9 Solozhenkin P.M. *Nauchnye i tekhnicheskie aspekty okhrany okruzhayushhej sredy. Pod obschhej red. S.I. Ivankova Obzornaya informatsiya. M.: VINITI.* **2013**, 1, 121 (in Russ.).
- 10 Tusupbaev N.K., Tusupbaev S.N., Bekturganov N.S., Syemushkina L.V. *Novye tekhnologii obogashcheniya i kompleksnoj pererabotki trudnoobogatimogo prirodnogo i tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya - Plaksinskie chteniya 2011. Mater. Mezhdunar. soveshchaniya. Verkhnyaya Pyshma. 19-24 September 2011.* Ekaterinburg: Fort Dialog - Iset'. **2011**. 516-519 (in Russ.).
- 11 Komarova M.Z., Kozyrev S.M., Dedeev A.V., Vahrusheva A.P., Pigareva P.V. *Gornyj zhurnal .Special'nyj vypusk. Tsvetnye metally.* **2011**. 8/9. 35-41 (in Russ.).
- 12 Reutov O.A., Kurc A.P., Butin K.P. *Organicheskaya khimiya. Ch. I. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy.* **2005**. 567. (in Russ.).
- 13 Solozhenkin Peter M, Solozhenkin Oleg I. and Sanda Krausz.. *XXVI International Mineral Processing Congress- IMPC-2012. Books of Abstracts New Delhi, India, September 24-28, 2012.* 2. 638 (in Eng).
- 14 Solozhenkin P.M. *Nedelya gornyaka 2012: Trudy mezhdunar. nauchnogo simpoziuma. M.: Gornaya kniga* **2012**.. 431 -455 (632) (in Russ.).
- 15 Solozhenkin P.M. *Nedelya gornyaka 2013: Trudy mezhdunar. nauchnogo simpoziuma. M.: Gornaya kniga* **2013**. 397 -424 (in Russ.).
- 16 Solozhenkin P. M. *Nedelya gornyaka 2014: Trudy mezhdunar. nauchnogo simpoziuma. M.: Gornaya kniga* **2014**. 374 -399 (in Russ.).

Түйіндеме

Платина тобының элементтері (ПТЭ) минералдарының негізгі кластерлері үшін 3D молекулярлық модельдері құрастырылды. Олар үшін валенттік байланыстардың созылуы, валенттік бұрыштардың бүгілісі (иілісі), бүгіліс-созылуға түзетулер, ішкі айналыс, $\frac{1}{4}$ ван- дер-ваальстық емес әрекеттесу, $\frac{1}{4}$ ван-дер-ваальстық әрекеттесу, диполь/дипольдық әрекеттесу және жалпы стериялық энергия, сонымен бірге молекулалық орбитальдар және олардың деңгейлері анықталды. Минералдар $\eta = 8,557 \div 4,058$ эВ аралығында абсолюттік қатаңдық және $\chi = 7,197-2,4205$ эВ аралығында электртерістіліктің шамаларымен сипатталатыны көрсетілді. Сульфидрилді қосылыстардың ішіндегі келешегі бар – фосфор (III) негізіндегі қосылыстар молекулалық модельдеу арқылы зерттелді. Реагенттердің негізгі физика-химиялық және компьютерлік параметрлері, жекелеген атомдардың байланыс энергиялары мен зарядтары, және металл кешендеріндегі атомдардың ара қашықтығы анықталды. ПТЭ-нің платиналық кластерін флотациялағандағы жинағыштар белсенділігін бағалау болжамы (ЖБББ) ұсынылды. Бутилксантогенді қышқылды қолданғанда ЖБББ штумпфлит (Pt_2Sb_2) үшін - **2,3798** құрады, рустенбургит (Pt_6Sn_2) үшін - **2,7458** және палладийлі кластер маякит $Pd_2Ni_2As_2$ үшін - **4,1816** эВ құрады. $(C_2H_5O)_2PCS_2H$ қолданылғанда штумпфлит үшін ЖБББ - **42,9255**, рустенбургит (Pt_6Sn_2) үшін - **4,0878**, мончеит үшін ($PtTe_2$) - **6,2075** эВ және туламинит ($FePt_2Cu$) үшін - **10,5206** эВ және палладийлі кластер маякит $Pd_2Ni_2As_2$ үшін - **4,9242** эВ құрады. $(C_2H_5O)_2PCS_2H$ қолданылғанда ЖБББ эрликминит OsS_2 үшін - **5,4986** эВ және лаурит RuS_2 үшін - **7,7282** болды. Компьютерлік деректердің негізінде фосфор (III) қосылыстарының келешегі бар екені анықталды, олардың технологиялық және флотациялық қасиеттері алдын-ала болжанды. Құрамында платина минералдары: штумпфлит, рустенбургит, мончеит, туламинит, палладий минералдары: маякит, сонымен қатар лаурит және эрликминит бар кендерді флотациялау үшін $(C_2H_5O)_2PCS_2H$, $(C_2H_5)_2PCS_2H$ реагенттерінің келешегі бар. Pt, Pd – құрамды кендерді флотациялағанда жинағыштар белсенділігін бағалау болжамы ұсынылды.

Түйін сөздер: платина тобы элементтерінің минералдары, молекулярлық модельдеу, флотореагенттер, MOPAC 2012 бағдарламасы, жинағыштар белсенділігін бағалау болжамы

Summary

In the article clusters of minerals of elements of platinum group (EPG) and compounds on the basis of phosphorus (III) - analogues of di-alkyl-dithiocarbamates are discussed. Molecular models of clusters EPG and reagents of type $(C_2H_5)_2PCS_2H$, $(C_2H_5)_2PCOSH$, $(C_2H_5)_2PCSOH$ have been created. Physical and chemical parameters of the compounds are determined by molecular modelling with using programs ChemOffice Combridge Soft, MOPAC 2012. Technique for binding of collector with atoms of minerals clusters with complex formation is presented. For complexes, clusters, minerals and collectors charges of atoms, distance between the collector and atom of a mineral, energy value and level of molecular orbital's are determined. The forecast of an estimation of activity of collectors (FEAC), is offered, which is calculated for EPG minerals clusters. It is stated, that FEAC can characterize flotation of minerals. Application of this index at Pt, Pd - containing ores flotation is analyzed.

Keywords: platinum group elements minerals, molecular modeling, flotation reagents, programs ChemOffice Combridge Soft, MOPAC, collectors activity estimation forecast

Поступила 18.02.2014