

O-异丙基-N-丙基硫氨酯浮选性能的密度泛函研究*

翁志财¹, 曹飞^{1,2}, 邱仙辉³, 李俊旺², 周德志¹, 孙德四¹

(1. 九江学院 化学与环境工程学院, 江西 九江 332005; 2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100070; 3. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 上杭 364200)

摘要:采用密度泛函理论计算 O-异丙基-N-丙基硫氨酯(IPP)和 O-异丙基-N-乙基硫氨酯(Z-200)的电子结构,结合 Klopman 的普遍化微扰理论,预测新型硫氨酯 IPP 的浮选性能。计算结果表明,IPP 的最高占据轨道能量(E_{HOMO})、最低空轨道能量(E_{LUMO})均高于 Z-200,电负性比 Z-200 小。由此推测 IPP 的捕收能力比 Z-200 强,选择性弱于 Z-200。之后合成目标分子,并运用核磁共振波谱(NMR)进行结构表征。通过铜硫矿石的单矿物及实际矿石的浮选试验,试验结果与前期预测吻合。研究表明:O-异丙基-N-烷基硫氨酯分子中 N 原子上连接的烷基由丙基替代乙基时, E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 增大,则该分子的捕收能力强,选择性弱。前线轨道能量等性质参数可用于预测硫氨酯捕收剂的浮选性能。

关键词:丙基硫氨酯;前线轨道性质;浮选性能;密度泛函理论

中图分类号:TD923⁺.14 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2018)03-0043-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.03.008

Density Functional Theory Study on Flotation Performance of O-isopropyl-N-propyl Thionocarbamate

WENG Zhicai¹, CAO Fei^{1,2}, QIU Xianhui³, LI Junwang², ZHOU Dezhi¹, SUN Desi¹

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China; 2. State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, Beijing 100070, China; 3. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-Grade Refractory Gold Ores, Shanghang 364200, China)

Abstract: The electronic structures of O-isopropyl-N-propyl thionocarbamate (IPP) and O-isopropyl-N-ethyl thionocarbamate (Z-200) were calculated by density functional theory. In combination with Klopman's generalized perturbation theory, the collecting performance of the new thionocarbamate IPP was predicted. The results showed that the energy of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}) and the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}) of IPP were higher than those of Z-200, and the electronegativity was lower than that of Z-200. It could be predicted that the collecting ability of the new thionocarbamate IPP was stronger than that of Z-200, and the selectivity was weaker than that of Z-200. Then, the target molecules were synthesized and characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The flotation tests of pure minerals and actual ore were conducted, and the results were in good agreement with the preliminary prediction. The results showed that when the hydrocarbon group attached to the N atom in the molecule is replaced by a propyl group, the E_{HOMO} and E_{LUMO} increase, and the molecule has a strong collection ability and weak selectivity. The frontier orbital properties such as the energy can

* 收稿日期:2018-04-06

基金项目:江西省科技厅项目(20161BBE50071, 20161BAB206105);矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金(BGRIMM-KJSKL-2015-01);低品位难处理黄金资源综合利用重点实验室开放基金

作者简介:翁志财(1996-),男,江西上饶人,在读本科生,主要从事浮选捕收剂的合成及浮选性能研究。

通信作者:曹飞(1978-),男,江西九江人,博士,副教授,主要从事浮选药剂的设计合成及浮选性能研究, E-mail: jjyz2001@163.com。

be used to predict the flotation performance of thionocarbamate.

Key words: propyl thionocarbamate; frontier orbital properties; flotation performance; density functional theory

引言

硫代氨基甲酸酯(硫氨酯)是一类具有较好选择性的硫化矿捕收剂,其选择性强于黄药,能在低碱性条件下实现铜硫浮选分离,其中 O-异丙基-N-乙基硫氨酯(Z-200)已广泛应用于铜硫分离工业实践^[1-2]。随着铜矿品位的降低,为了提高铜硫分离效果及矿产资源的综合利用率,研发新型高效铜硫分离捕收剂将是一个主要的方向。这需要明确捕收剂分子的结构与性能之间的关系,国内外学者做了大量的研究工作,提出了许多捕收剂的选择判据^[3-4]。密度泛函理论近年来被广泛应用于捕收剂的浮选机理研究^[5-12],利用密度泛函理论计算所得量子化学参数,结合相互作用能判据和前线轨道理论,能较好地解释了捕收剂的浮选性能^[13-15],而应用这些理论知识指导捕收剂分子设计合成的报道还较少。为此,本文采用分子设计技术,对常用硫氨酯 Z-200 的分子结构进行改性,用丙基替代 Z-200 分子中与 N 原子相连的乙基,构建出新的捕收剂 O-异丙基-N-丙基硫氨酯(IPP)。采用密度泛函理论计算 IPP、Z-200、丁基黄药(BX)的电子结构,利用计算所得捕收剂分子的前线轨道性质(形状、能量)及电负性等参数,结合 Klopman 的普遍化微扰理论,预测他们的捕收能力和选择性大小顺序,然后合成出硫氨酯分子,并进行浮选验证试验,以检验预测的准确性。

1 理论基础与计算方法

前线轨道理论可较好地解释硫氨酯与硫化矿之间形成的化学键强弱。在对称性匹配的前提下,依据 Klopman 的普遍化微扰理论,捕收剂与矿物之间的相互作用能表达式中,键合原子的 NPA 电荷反映静电作用大小;捕收剂的 HOMO 能量(E_{HOMO})大小决定捕收剂与矿物之间形成的正常共价键强弱;LUMO 能量(E_{LUMO})决定捕收剂与矿物之间形成的反馈 π 键的强弱^[16]。故利用 NPA 电荷、 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 等前线轨道性质参数可推测捕收剂的浮选性能。

本文量子化学计算采用 Gaussian 09W 软件,先选取多种泛函及基组对 Z-200 分子进行构型优化,几何结构优化的收敛判据为:力的最大值必须小于 0.000 45,均方根小于 0.000 3,为下一步所做的取代计算为小于 0.001 8,其均方根小于 0.001 2。最终选取 B3LYP 泛函和 6-31+G(d) 基组,对 IPP、Z-200 和丁基黄药捕收剂进行构型优化计算,考虑溶剂化作用,选用 IEF-PCM 模型(溶剂为水)。

2 试验样品与试验方法

2.1 试验样品

试验中使用的单矿物取自中国江苏。使用破碎、人工手选和瓷球干式磨矿,制得高纯度及高结晶度的黄铜矿、黄铁矿,收集粒度为 -0.074 mm 的矿样用于单矿物浮选试验。单矿物经化学分析,黄铜矿的纯度为 93.46%,黄铁矿纯度为 95.37%。实际矿物取自江西城门山铜矿,城门山铜矿是一个以铜、硫为主的大型矿床,共生有锌、铁、钼、伴生金、银等多种元素;以含铜黄铁矿矿石、含铜矽卡岩矿石和含铜斑岩矿石为主;实际矿石的试样多元素分析结果如表 1 所示。

表 1 实际矿石的化学成分
Table 1 Chemical compositions of the actual ore

成分	Cu	TFe	S	Zn	Mn
含量/%	0.67	13.56	10.69	0.62	0.15
成分	Pb	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	-
含量/%	0.03	52.19	7.70	4.54	-

2.2 合成试验

2.2.1 异丙基黄原酸钠的合成

将 1 mol 异丙醇和 3.6 mol 二硫化碳反应原料加入到 500 mL 三口烧瓶中,室温水浴搅拌,分批加入 1 mol 氢氧化钠颗粒。控制反应温度在 25 ℃,反应 5 h 后,减压抽滤,干燥后,得到 145.5 g 淡黄色粉末,产率为 92.09%。

2.2.2 O-异丙基-N-丙基硫氨酯的合成

采用氯乙酸法合成硫氨酯分子,将 0.1 mol 异丙基黄原酸钠和 0.1 mol 氯乙酸钠加入到 250 mL

三口烧瓶中,加 100 mL 蒸馏水溶解,调节 pH 至 7,水浴加热,温度保持在 40 ℃,搅拌 2 h 后停止加热,使反应体系温度降至 25 ℃。缓慢滴加 0.1 mol 正丙胺,控温在 35 ℃ 反应 3 h。反应结束,静置分层,得上层油状液体产物 10.0 g,粗产品的产率为 62.1%,经气相色谱(GC)检测产品纯度为 98.83%。

2.2.3 O-异丙基-N-乙基硫氨酯的合成

将 0.1 mol 异丙基黄原酸钠和 0.1 mol 氯乙酸钠加入到 250 mL 三口烧瓶中,加 100 mL 蒸馏水溶解,调节 pH 至 8,水浴加热,温度保持在 30 ℃,搅拌 2 h 后停止加热,使反应体系温度降至 25 ℃。缓慢滴加 0.1 mol 乙胺,控温在 30 ℃ 反应 3 h。反应结束,静置分层,上层油状液体即为产物,产物重 6.3 g,粗产品的产率为 42.86%,经气相色谱(GC)检测产品纯度为 91.37%。

2.3 浮选试验

单矿物浮选试验选用 XFG II5 型挂槽式浮选机,称取 2.0 g 纯矿物,用去离子水超声清洗 3 min 后,转移至 30 mL 浮选槽中,转速 1 800 r/min,搅拌 2 min。加入 NaOH 溶液做 pH 值调整剂(1 min),再依次加入捕收剂(2 min)、起泡剂(1 min),浮选 3 min,将泡沫及槽内产品干燥、称重,计算泡沫产品的回收率。

实际矿石取自城门山铜矿,采用一次粗选。称取 500 g 矿样,用球磨机磨至粒度小于 0.074 mm 含量占 70%,转移到 XFD III 型 1.5 L 单槽浮选机的浮选槽中,用石灰调矿浆 pH 值至 9.0,搅拌 2 min 后,加入 IPP 或 Z-200 硫氨酯捕收剂,硫氨酯的用量为

30 g/t,搅拌 2 min,最后浮选 5 min。试验结束后,分别将精矿和尾矿过滤、干燥、称重,送化验分析铜、硫的含量,计算精矿中铜、硫的回收率。

3 结果与讨论

3.1 密度泛函理论计算结果

应用密度泛函理论对 IPP、Z-200 和丁基黄药三种捕收剂的构型进行优化,计算所得捕收剂分子的前线轨道能量(E_{HOMO} 、 E_{LUMO})、电负性(χ)、原子 NPA 电荷等性质参数列于表 2。前线轨道形状及组成如图 1 所示,IPP 和 Z-200 分子的最高占据轨道(HOMO)主要由—O—C(=S)—NH—基团中 C=S 双键的 π 键构成,最低空轨道(LUMO)则主要由 C=S 的 π 反键轨道组成,由此推断双键 S 原子应为硫氨酯分子的键合原子。由 HOMO 及 LUMO 的轨道形状判断,IPP 和 Z-200 分子与金属离子的 d 轨道对称性匹配,具备形成正常共价键或反馈 π 键的条件。

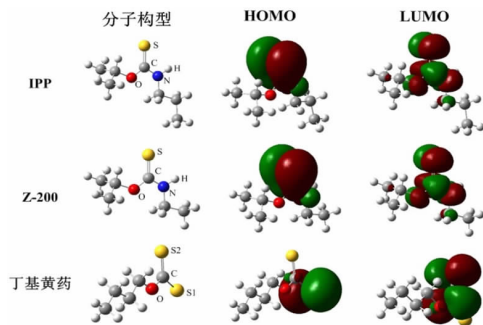


图 1 IPP、Z-200 及丁基黄药(BX)的前线轨道形状
Fig. 1 Frontier orbitals of IPP, Z-200 and butyl xanthate (BX)

表 2 IPP、Z-200 及丁基黄药(BX)的性质参数

Table 2 Property parameters of IPP, Z-200 and butyl xanthate (BX)

捕收剂种类	原子 NPA 电荷		能量/eV			电负性/eV
	S	N	HOMO	LUMO	$\Delta E(H-L)$	
IPP	-0.379	-0.627	-6.332	-0.593	5.739	3.463
Z-200	-0.378	-0.630	-6.336	-0.599	5.738	3.466
丁基黄药	-0.409 (S1)	-0.383 (S2)	-5.301	-0.949	4.352	3.124

注:S1、S2 分别表示丁基黄药离子的单键、双键 S 原子。

3.2 硫氨酯分子的电子结构与浮选性能之间的关系

3.2.1 IPP、Z-200 及 BX 的捕收能力预测

捕收剂分子中键合原子的 NPA 电荷数值越小(即带负电荷越多),捕收剂与硫化矿物之间的静电

作用越强,表现出较强的捕收能力。IPP 和 Z-200 的键合原子为 C=S 双键的 S 原子,丁基黄药离子的键合原子为 C-S 单键的 S 原子(S1)。由表 2 数据可见,键合原子的 NPA 电荷大小顺序为:BX < IPP < Z-200。据此推测他们对黄铜矿和黄铁矿的捕收能力大小顺序为:BX > IPP > Z-200。

当捕收剂的 E_{HOMO} 越大,与硫化矿物的 E_{LUMO} 越接近,他们之间形成的正常共价键越强,从而对矿物有较强的捕收能力。本文研究的是不同捕收剂与同一种矿物之间形成正常共价键的强弱,矿物的 E_{LUMO} 不变,故可依据捕收剂的 E_{HOMO} 大小推断其捕收能力。捕收剂的 E_{HOMO} 大小顺序为: $\text{BX} > \text{IPP} > \text{Z} - 200$, 则他们对黄铜矿和黄铁矿的捕收能力大小顺序为: $\text{BX} > \text{IPP} > \text{Z} - 200$ 。

电负性(χ)的大小可由捕收剂的前线轨道能量(E_{HOMO} 和 E_{LUMO})计算获得,即 $\chi = (I + A)/2$ 。式中 I 为分子的第一电离能, $I = -E_{\text{HOMO}}$; A 为电子亲和能, $A = -E_{\text{LUMO}}$ 。若捕收剂分子的电负性越小,其与黄铜矿和黄铁矿之间的作用力越强,表现出对两种矿物的捕收能力均较强。由表 1 可见,捕收剂的电负性大小顺序为: $\text{BX} < \text{IPP} < \text{Z} - 200$, 从而推测他们对黄铜矿和黄铁矿的捕收能力大小顺序为: $\text{BX} > \text{IPP} > \text{Z} - 200$ 。

3.2.2 硫氨酯分子的选择性预测

因黄铜矿晶体的能隙(0.6 eV)窄于黄铁矿晶体(0.95 eV)^[15],且 Cu 离子的 d 电子数较 Fe 离子的多。当硫氨酯的 LUMO 轨道与 Cu 离子的 HOMO 对称性匹配,能量相近时,黄铜矿表面 Cu 离子的 HOMO 电子转移到硫氨酯的 LUMO 上,形成反馈 π 键。硫氨酯对黄铜矿的捕收能力增强,从而表现出对黄铁矿的选择性。当硫氨酯捕收剂的 E_{LUMO} 越低,与黄铜矿表面 Cu 离子的 E_{HOMO} 越接近,形成的反馈 π 键越强,对黄铜矿的捕收能力更强,选择性越好^[6]。由表 2 可见,IPP 的 E_{LUMO} 值大于 Z-200,故推测 IPP 的选择性弱于 Z-200。

通过分析捕收剂分子的 NPA 电荷、 E_{LUMO} 、 E_{HOMO} 及电负性等量子化学参数,可预测三种铜硫分离捕收剂的捕收能力大小顺序为: $\text{BX} > \text{IPP} > \text{Z} - 200$, 选择性顺序为: $\text{Z} - 200 > \text{IPP} > \text{BX}$ 。

3.3 硫氨酯捕收剂分子的结构表征

合成所得粗产品用 300 ~ 400 目的硅胶做填充料,石油醚(60 ~ 90 °C)为洗脱液,经过柱层析操作分离得到纯品,再进行核磁共振波谱分析。

化合物 IPP 的 $^1\text{H} - \text{NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 0.81 ~ 0.87 (m, 3H, CH_2CH_3), 1.19 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, CH_3CH), 1.25 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, CH_3CH), 1.41 ~ 1.57 (m, 2H, CH_2CH_3), 3.09 ~ 3.14 (m, 1H, CH_2N), 3.38 ~ 3.43 (m, 1H, CH_2N), 5.42 ~ 5.49

(m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.31 (br, 0.5H, NH), 7.30 (br, 0.5H, NH)。

化合物 Z-200 的 $^1\text{H} - \text{NMR}$ (400 MHz, MeOD), δ : 1.15 (t, 3H, CH_2CH_3), 1.26 (d, 6H, CHCH_3), 3.48 (q, 2H, NCH_2CH_3), 5.51 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm; $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ (100 MHz, MeOD) δ : 13.9 (s, 1C, CH_3), 22.1 (s, 2C, CH_3), 40.6 (s, 1C, CH_2), 73.7 (s, 1C, CH), 190.8 (s, 1C, C = S) ppm。

检测结果表明,合成的化合物 IPP、Z-200 均与目标产物结构一致。

3.4 浮选试验结果

3.4.1 黄铜矿、黄铁矿单矿物浮选试验结果

自然 pH 值矿浆中, BX 用 2 号油做起泡剂, IPP、Z-200 不用起泡剂。捕收剂用量对黄铜矿和黄铁矿浮选的影响如图 2、图 3 所示。BX、IPP、Z-200 三种捕收剂对黄铜矿的捕收能力均优于黄铁矿,其中 BX 对黄铜矿和黄铁矿均表现出较强的捕收能力,其次是 IPP, Z-200 最差。比较捕收剂对黄铜矿的回收率除以黄铁矿的回收率的比值可发现,三种捕收剂的选择性大小顺序为: $\text{Z} - 200 > \text{IPP} > \text{BX}$, 与之前预测的捕收剂浮选性能相一致。

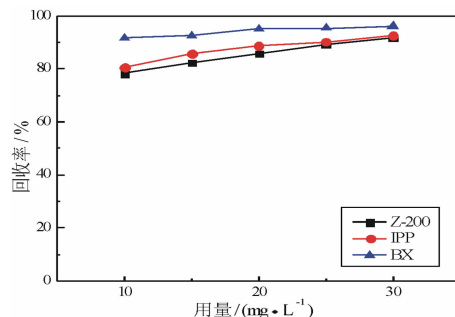


图 2 捕收剂用量对黄铜矿回收率的影响

Fig. 2 Effect of collector dosage on recovery of chalcopyrite

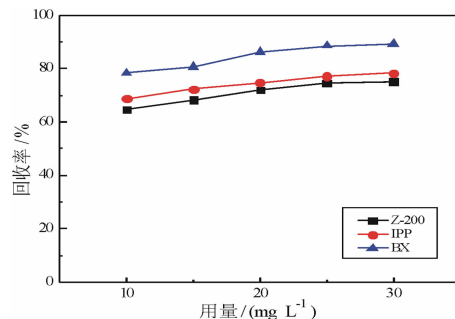


图 3 捕收剂用量对黄铁矿回收率的影响

Fig. 3 Effect of collector dosage on recovery of pyrite

当捕收剂用量为 10 mg/L 时,三种捕收剂都表现出较好的捕收能力和选择性。虽然捕收剂用量为 30 mg/L 时选择性略好于 10 mg/L,但增加不多。因此选用 10 mg/L 的用量进行矿浆 pH 值试验。由图 4、图 5 可见,随着 pH 值的升高,捕收剂对黄铜矿的回收率变化不大,对黄铁矿的回收率下降明显。

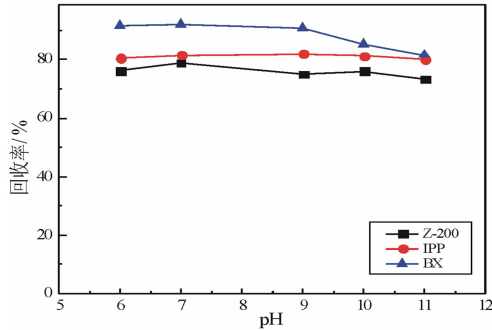


图 4 pH 值对黄铜矿回收率的影响

Fig. 4 Effect of pH on recovery of chalcopyrite

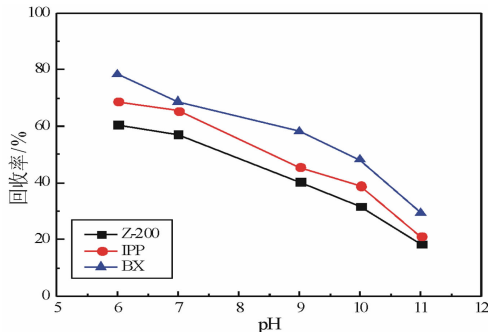


图 5 pH 值对黄铁矿回收率的影响

Fig. 5 Effect of pH on recovery of pyrite

当 pH = 11 时选择性最优,但碱性偏高。pH 值为 9 时,IPP 和 Z - 200 已表现出较好的选择性,且 Z - 200 的选择性略优于 IPP, BX 的选择性最差,与之前预测相吻合。

3.4.2 实际矿石浮选试验结果

选用城门山铜矿的矿石比较 IPP、Z - 200、BX 三种捕收剂的浮选性能,捕收剂的用量为 30 g/t,试验结果如表 3 所示。使用 IPP 做捕收剂时粗精矿的产率和 Cu 的回收率均高于 Z - 200,可见 IPP 的捕收能力强于 Z - 200。但从黄铜矿和黄铁矿的回收率比值看,Z - 200 要优于 IPP;使用 Z - 200 时粗精矿中 Cu 的品位也要略高于 IPP,Z - 200 对硫的选择性要略好于 IPP。实际矿石浮选试验结果也验证了之前的预测。

表 3 实际矿石浮选试验结果

捕收剂	产品名称	产率 / %	品位 / %		回收率 / %		Cu/S 回收率比
			Cu	S	Cu	S	
IPP	粗精矿	16.16	4.37	14.29	71.91	15.02	
	尾矿	83.84	0.329	15.58	28.09	84.98	4.78
	原矿	100.00	0.67	10.69	100.00	100.00	
Z - 200	粗精矿	14.51	4.74	14.57	71.61	14.01	
	尾矿	85.49	0.319	15.18	28.39	85.99	5.11
	原矿	100.00	0.67	10.69	100.00	100.00	
丁基黄药	粗精矿	29.16	2.69	30.69	76.83	56.47	
	尾矿	70.84	0.33	9.74	23.17	43.53	1.36
	原矿	100.00	0.67	10.69	100.00	100.00	

4 结论

(1) 氯乙酸法合成硫氨酯分子时,直接用氯乙酸钠与黄原酸盐反应,溶液 pH 值不能太高(介于 7 ~ 8),第一步取代反应温度控制在 30 ~ 40 °C,反应 2 h;第二步反应温度 35 °C(应低于所加胺的沸点),反应 3 h,所得硫氨酯产物的纯度较高(大于 91%)。

(2) 硫氨酯捕收剂分子 IPP、Z - 200 的键合原子为 -O-C(=S)-NH- 基团中的双键 S 原子,其 HOMO、LUMO 与矿物表面金属离子的 d 轨道对称性匹配,具备形成正常共价键或反馈 π 键的可能,是运用 E_{HOMO}、E_{LUMO} 解释捕收剂浮选性能的前提条件。

(3) O - 异丙基 - N - 丙基硫氨酯(IPP) 分子相比较于 Z - 200,与 N 原子相连的乙基替换成丙基,增加一个碳链,给电子能力增强,捕收剂的 E_{HOMO} 增大,捕收能力增强;E_{LUMO} 增大,选择性减弱。

(4) 单矿物和实际矿物浮选试验验证前期预测是准确的,表明应用分子设计技术,通过比较 NPA 电荷、E_{HOMO}、E_{LUMO} 及电负性等量子化学参数预测捕收剂的浮选性能,进行新型捕收剂分子的设计合成是可行的。但是否适用于多种构型的捕收剂分子,还需要进一步扩大研究的样本数量。

参考文献:

[1] 何桂春,吴艺鹏,冯金妮. 低碱环境铜硫分离研究进展[J]. 有色金属科学与工程,2012,3(3): 47 - 50.
 [2] 马鑫,钟宏,王帅,等. 硫化矿捕收剂的研究进展[J]. 应用化工,2012,41(10): 1791 - 1795.
 [3] 孙伟,杨帆,胡岳华,等. 前线轨道在黄铜矿捕收剂开发中的应用[J]. 中国有色金属学报,2009(8): 1524 - 1532.
 [4] LIU Guangyi, XIAO Jingjing, ZHOU Diwen, et al. A DFT study on the structure - reactivity relationship of thiophosphorus

acids as flotation collectors with sulfide minerals; implication of surface adsorption[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 434:243 – 252.

[5] LIU Guangyi, ZHONG Hong, XIA Liuyin, et al. Effect of n – substituents on performance of thiourea collectors by density functional theory calculations [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(4):695 – 701.

[6] 曹飞, 孙传尧, 王化军, 等. 黄原酸甲酸酯的电子结构与浮选性能关系的密度泛函研究[J]. *工程科学学报*, 2015, 37(7): 851 – 856.

[7] Bag B, Das B, Mishra BK. Geometrical optimization of xanthate collectors with copper ions and their response to flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(8):760 – 765.

[8] Jiushuai Deng, Yanhua Lei, Shuming Wen, et al. Modeling interactions between ethyl xanthate and cu/fe ions using dft/b3lyp approach [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 140:43 – 49.

[9] Tingsheng Qiu, Yuanqing He, Xianhui Qiu, et al. Density functional theory and experimental studies of Cu²⁺ activation on a cyanide – leached sphalerite surface[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016.

[10] ZHU Yimin, LUO Binbin, SUN Chuanyao, et al. Density functional theory study of alpha – bromolauric acid adsorption on the alpha – quartz (101) surface [J]. *Minerals Engineering*, 2016, 92:72 – 77.

[11] Fen Jiao, Jiajia Wu, Wenqing Qin, et al. Interactions of tert dodecyl mercaptan with sphalerite and effects on its flotation behavior[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 506:104 – 113.

[12] LI Yuqiong, CHEN Jianhua, CHEN ye, et al. Density functional theory study of influence of impurity on electronic properties and reactivity of pyrite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8):1887 – 1895.

[13] LIU Guangyi, ZENG Hongbo, LU Qingye, et al. Adsorption of mercaptobenzoheterocyclic compounds on sulfide mineral surfaces: a density functional theory study of structure – reactivity relations[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 409:1 – 9.

[14] ZHAO G, ZHONG H, QIU X, et al. The DFT study of cyclohexyl hydroxamic acid as a collector in scheelite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 49:54 – 60.

[15] YANG Fan, SUN Wei, HU Yuehua. QSAR analysis of selectivity in flotation of chalcopyrite from pyrite for xanthate derivatives; xanthogen formates and thionocarbamates[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 39:140 – 148.

[16] LIU Guangyi, ZHONG hong, DAI Tegen, et al. Investigation of the effect of n – substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by ab initio calculations[J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21(12 – 14): 1050 – 1054.

引用格式: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(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(3):43 – 48.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 42 页)

[54] 岳利文. 含硫捕获剂与硫化矿表面作用的理论研究[D]. 北京:北京化工大学, 2008.

[55] 秦伟, 徐盛明, 解强. 巯基苯并咪唑类捕收剂的设计合成与性能[J]. *中国矿业大学学报*, 2014, 43(2):309 – 313.

[56] Qin W, Jiao F, Sun W, et al. Effects of sodium salt of N, N – dimethyl di – thiocarbamate on floatability of chalcopyrite, sphalerite, marmatite and its adsorption properties [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2013, 421(11):181 – 192.

[57] Simpson D J, Bredow T, Chandra A P, et al. The effect of iron and copper impurities on the wettability of sphalerite (110) surface [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(9):2022 – 30.

[58] 魏明安. 黄铜矿和方铅矿浮选分离的基础研究[D]. 沈阳:东北大学, 2008.

引用格式:王瑜, 刘建, 曾勇, 等. 量子化学计算在硫化铅锌矿浮选机理中的研究及进展[J]. *矿产保护与利用*, 2018(3):37 – 42, 48.

WANG Yu, LIU Jian, ZENG Yong, et al. Quantum chemistry calculation in lead – zinc sulfide ore flotation: a review [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(3):37 – 42, 48.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn