

## 前线轨道在黄铜矿捕收剂开发中的应用

孙伟<sup>1</sup>, 杨帆<sup>1</sup>, 胡岳华<sup>1</sup>, 何国勇<sup>2</sup>, 刘文莉<sup>1</sup>

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

2. 铜陵有色金属(集团)控股有限公司, 铜陵 244031)

**摘要:** 利用量子化学软件 GW03 和 FUJISTU CAChe 计算黄原酸甲酸酯类、乙氧羰基硫氨酯类黄铜矿捕收剂的前线轨道的性质——HOMO 能量、HOMO 形状以及药剂组成原子的 HOMO 密度, 并结合这两类药剂的浮选结果研究这些量化参数与药剂选择性之间的联系, 探讨这些参数作为选择黄铜矿捕收剂判据的可行性。结果表明: 对于同种类型的捕收剂, 其选择性与 HOMO 能量呈线性关系, 依据 HOMO 能量能较准确地预测这两种捕收剂的选择性能; 对于不同种类的捕收剂, 通过对 HOMO 形状以及组成原子的 HOMO 密度的讨论可知, 乙氧羰基硫氨酯类捕收剂的选择性能要比黄原酸甲酸酯类捕收剂的强。因此, 这 3 项参数综合起来可以评价黄铜矿捕收剂的选择性能。

**关键词:** HOMO; 浮选捕收剂; 黄原酸甲酸酯; 乙氧羰基硫氨酯; 黄铜矿

**中图分类号:** TD 923   **文献标识码:** A

## Application of frontier orbital in developing new collectors of chalcopyrite

SUN Wei<sup>1</sup>, YANG Fan<sup>1</sup>, HU Yue-hua<sup>1</sup>, HE Guo-yong<sup>2</sup>, LIU Wen-li<sup>1</sup>

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Tongling Nonferrous Metals Group Holdings Co.Ltd, Tongling 244031, China)

**Abstract:** Properties of frontier orbital of xanthogen formates and ethoxycarbonyl thionocarbamates, including HOMO energy, shape of HOMO and atomic HOMO density, were calculated with quantum chemistry programs GW03 and FUJISTU CAChe. According to the results, the relationship between selectivity of such two kinds of collectors and their quantum chemical indices was investigated to discuss the feasibility of applying them in screening chalcopyrite collectors. The results show that for collectors of the same kind, their selectivity is in linear relationship with HOMO energy and can be predicted well. For collectors of different kinds, it can be concluded from shape of HOMO and atomic HOMO density that the selectivity of ethoxycarbonyl thionocarbamates is better than the one of xanthogen formates. Therefore, the three indices together can be used to evaluate the selectivity of chalcopyrite collectors.

**Key words:** HOMO; flotation collectors; xanthogen formates; ethoxycarbonyl thionocarbamates; chalcopyrite

黄铜矿作为自然界最重要的一种铜矿物, 一直是选矿研究的重点。其中铜硫分离是黄铜矿选矿的难点。由于黄铜矿与黄铁矿, 磁黄铁矿的元素组成相似<sup>[1]</sup>,

单纯依靠这些常规捕收剂很难达到理想的指标, 除非添加其他的药剂作为辅助, 如石灰。目前, 石灰和黄药的联合使用是实现铜硫分离最为广泛应用的工

**基金项目:** 国家“十一五”科技攻关计划资助项目(2006BAB02A06)

**收稿日期:** 2008-10-07; **修订日期:** 2009-05-18

**通讯作者:** 胡岳华, 教授, 博士; 电话: 0731-88836019; E-mail: hyh@mail.csu.edu.cn

艺<sup>[2]</sup>。在黄铜矿选矿实践中,通常通过添加石灰,抑制黄铁矿而对黄铜矿的浮选影响不大,从而实现黄铜矿和黄铁矿的分离。然而,这种方法不仅增加药剂成本,同时会使选矿设备结垢而堵塞管路,且这种高碱的环境还会抑制其他共生的贵金属矿物<sup>[3]</sup>。因此,开发低 pH 条件下铜硫分离的较高选择性捕收剂一直是铜硫分离研究的一个重要方向。目前这一方面已取得长足的进步。硫氢酯、硫氮和黄原酸甲酯<sup>[4-5]</sup>相继被开发出来,并应用于选矿实践,取得了良好的选矿指标。

近年来,药物分子设计技术越来越受到研究人员的关注。利用这一技术,可以大大缩短药剂研发的周期,因为通过药物分子设计可以筛选排除大量以前要通过实验才能排除的候选药剂,从而节省实验时间<sup>[6]</sup>。药物分子设计的核心是研究药剂结构与其性能的关系,提出药剂结构性能的判据作为药剂结构选择和设计的原则和依据<sup>[7]</sup>。在这一方面,国内外学者做了大量的研究工作。TARGGART 等<sup>[8]</sup>于 20 世纪 30 年代提出的浮选药剂与矿物作用的“溶度积假说”可以说是最早的选择浮选药剂的原则,提出按照化合物与金属离子作用形成沉淀的溶度积大小来选择适合各种矿物分离的浮选药剂。此后,有关学者利用配合物稳定常数<sup>[9]</sup>、解离常数预测浮选药剂性质,选择浮选药剂。王淀佐<sup>[10-11]</sup>提出了浮选药剂基团电负性理论,给出了判断浮选药剂性能的亲水疏水指数,并相继提出了 CMC 判据、HLB 判据、等张比容判据以及基团电负性判据。ISRAELACHVILI 等<sup>[12]</sup>用 GPT 理论推导了浮选药剂和矿物表面作用的能量公式,提出了一种药剂选择的能量判据。随着量子化学计算技术的发展,越来越多的衡量化合物性质的量化参数可以通过量化软件计算获得,这为认识化合物提供了很多新的角度。但是,研究这些参数作为筛选原则应用于药剂开发这方面的工作却较少,因此,本文作者试图探讨前线轨道的相关参数作为选择黄铜矿捕收剂的依据的可能性,从而为药剂的筛选提供一种新的标准。

## 1 实验

### 1.1 浮选试验

本研究重点考察黄原酸甲酯和硫氢酯这两类捕收剂,因为它们都是典型且应用广泛的中性弱碱性黄铜矿捕收剂,具有优良的选择性<sup>[13-14]</sup>。具体药剂结构名称简写见表 1。如无特别说明,下文中的药剂都以

英文简写形式出现。

为了能更精确地描述药剂结构与性能的关系,本文引用了国外的一些学者对于铜捕收剂浮选性能研究的一些试验数据,其中试验一是引用 FU 等<sup>[15]</sup>进行的乙氧羰基硫代氨基甲酸酯(ECTC)类捕收剂的浮选实验;试验二引用的是 ACKERMAN 等<sup>[16]</sup>进行的黄原酸甲酯(EX)类捕收剂的浮选实验。

试验一为实际矿石试验。矿样为一种来自美国西南部的铜钼矿。铜的品位(质量分数)为 0.458%,黄铁矿品位(质量分数)为 2.2%。矿石中主要的铜矿物为黄铜矿、辉铜矿和铜兰。矿石在 63%的浓度下球磨使其粒度达到  $>212 \mu\text{m}$ (+65 目)为 16.4%,  $>147 \mu\text{m}$ (+100 目)为 30%,  $<74 \mu\text{m}$ (-200 目)为 43.8%。球磨后矿浆的自然 pH 值为 5.0。起泡剂使用 1:1 MIBC/松醇油,用量为 50 g/t,捕收剂的用量 0.03 mol/t。FU 等<sup>[15]</sup>认为捕收剂的用量以 mol/t 为单位时实验数据之间的对比会更能说明问题。

试验二为纯矿物实验。实验中使用的黄铜矿和黄铁矿均来自纽约罗彻斯特 Ward's Natural Science Establishment,纯度在 95%以上。实验中使用的药剂为作者自己合成。浮选实验在微浮选槽中进行,每次用 1 g 粒度为 147~294  $\mu\text{m}$  的纯矿物。使用 MIBC 起泡剂并用氮气来产生气泡。试验中所有的捕收剂的浓度为  $10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

### 1.2 计算方法

本研究中用 GW03 和 FUJISTU CAChe 程序优化捕收剂的结构以及计算药剂的各种性质。首先,利用 3-21G 基组和 RHF 方法优化药剂结构,然后以该结构为输入结构,用 6-311+G(d)基组和 B3LYP 方法进行单点能计算。为了在计算的精确度以及计算成本上取得一个平衡,可选择一个较小的基组来做优化而用一个大的基组进行单点能计算。因为大量的试验已经证明基组的大小对于单点能计算精度的影响要比结构优化的影响要大<sup>[17]</sup>。以上所有的计算都是在 GW03 程序中进行。而 FUJISTU CAChe 程序则用来计算一些其它从 Gaussian 单点能计算输出文件中无法取得的性质。CAChe 计算使用的仍然是 Gaussian 的内核,使用 B3LYP 方法和 6-311+G(d)基组。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同黄铜矿捕收剂选择性的衡量

衡量黄铜矿捕收剂最重要的一个性能就是选择

表1 实验药剂名称及其结构

Table 1 Names and structures of reagents in experiments

| Collector  | Structure |
|--|-----------|
| Ethyl xanthogen ethyl formate (EXF)                    |           |
| N-ethoxycarbonyl, O-isopropyl thionocarbamate (IPECTC) |           |
| Sec-butyl xanthogen ethyl formate (sBSF)               |           |
| Butyl xanthogen ethyl formate (BXF)                    |           |
| Iso-propyl xanthogen benzyl formate (XBeF)             |           |
| Benzyl xanthogen ethyl formate (BeXF)                  |           |
| N-ethoxycarbonyl, O-n-butyl thionocarbamate (NBECTC)   |           |
| Propyl xanthogen ethyl formate (PXF)                   |           |
| N-ethoxycarbonyl, O-amyl thionocarbamate (AECTC)       |           |
| N-ethoxycarbonyl, O-ethyl thionocarbamate (EECTC)      |           |
| N-ethoxycarbonyl, O-iso-butyl thionocarbamate (IBECTC) |           |

性。为了能准确的描述黄铜矿捕收剂的这一性质，本研究中引入了一个选择性指数<sup>[10]</sup>：

$$\text{Re ratio}(\text{Cu}/\text{Fe}) = \frac{\text{Recovery Cu}\%}{\text{Recovery FeS}_2\%}$$

很显然，Re ratio (Cu/Fe) 越大，药剂对于黄铜矿和黄铁矿的捕收性能差异越大，即选择性越好。但是，这一概念，只能反映药剂对两种矿物捕收性能的相对差异，而对于药剂的捕收能力，该指标没有实际意义。

表2和表3所列分别为黄原酸甲酸酯类和乙氧羰基硫氨酯类黄铜矿捕收剂选择性能的试验结果。由结果可知，在黄原酸甲酸酯类捕收剂中，其选择性顺序为 BeXF > XBeF > EXF > PXF > sBSF > BXF，在乙氧羰基硫氨酯类捕收剂中，其选择性顺序为 EECTC > NBECTC > AECTC > IPECTC > IBECTC。由上述结果看出，在相同亲固基团情况下，不同的疏水基团对于捕收剂浮选性能影响颇为显著。因此，寻找这种影响的根源对于新捕收剂的开发，意义尤为重要。

表2 试验一的浮选结果

Table 2 Flotation results of test 1

| Test No. | Collector | Re ratio(Cu/Fe) |
|----------|-----------|-----------------|
| A        | BXF       | 1.3             |
| B        | XBeF      | 5.9             |
| C        | PXF       | 2.4             |
| D        | sBSF      | 1.8             |
| E        | EXF       | 3.5             |
| F        | BeXF      | 8               |

## 2.2 捕收剂分子结构与性能之间的联系

### 2.2.1 前线轨道及其对黄铜矿捕收剂的意义

分子轨道理论认为电子并不仅仅局限于某一个原子而是离域于整个分子系统。分子轨道是由所有组成原子的原子轨道简并形成，组成原子的电子则根据

表3 试验二的浮选结果

Table 2 Flotation results of test 2

| Test No. | Collector | Recovery/% |      | Re ratio(Cu/Fe) |
|----------|-----------|------------|------|-----------------|
|          |           | Cu         | Fe   |                 |
| A        | IBECTC    | 90.6       | 81.3 | 1.114 4         |
| B        | NBECTC    | 88.2       | 49.6 | 1.778 2         |
| C        | AECTC     | 91.1       | 58.3 | 1.562 6         |
| D        | IPECTC    | 90.8       | 67.3 | 1.349 2         |
| E        | EECTC     | 83.2       | 38.2 | 2.178           |

泡利不相容原则依能级大小依次占据这些简并轨道。在这些轨道中,电子占据的最高能量轨道即 HOMO 和未被电子占据的最低能量轨道即 LUMO 统称为前线轨道(Frontier molecular orbital)<sup>[12]</sup>。就其重要性来讲,前线轨道对于分子的意义就相当于价电子层对于原子离子的意义。它是一个描述分子整体活性的方便而且有效的参数。其中 HOMO 的能量大小直接反应分子失电子的能力,即还原性,而 LUMO 的能量大小反应分子得电子的能力,即氧化性。HOMO 值越大,则越容易失电子,还原性越强;LUMO 值越大,则越容易得电子,氧化性更强。

目前,有很多的研究已经表明<sup>[18-24]</sup>,对于黄铜矿,导致浮选的原因通常主要是矿物表面形成了疏水的金属捕收剂盐;而对于铁的硫化物,通常认为是捕收剂被氧化为双聚物从而导致浮选。从矿物本身来考虑,导致这种差异主要有两个方面的原因:其一,黄铁矿矿物电极电位较高,捕收剂分子在矿物表面容易被氧化为双聚物分子,而很难形成盐类化合物;其二,铜离子具有较强的形成配合物能力,且这类配合物一般都是溶度积很小的化合物,进而导致表面疏水。换言之,黄铜矿与捕收剂分子形成金属捕收剂盐的可能性就要大于黄铁矿。基于以上讨论,只要保证捕收剂在黄铁矿表面不发生氧化生成双聚物就能够对黄铜矿产生选择性。因此,捕收剂越难以被氧化,其选择性回收黄铜矿的能力也就越强。而根据以上讨论,前线轨道尤其是 HOMO 的相关性质就是量化药剂分子被氧化难易程度的一个良好指标。

### 2.2.2 捕收剂分子的 HOMO 能量值与其选择性之间的关系

所有的捕收剂分子都是用 GW03 在 RHF/3-21G 水平进行结构优化。然后在 B3LYP/6-311+G(d)水平计算优化后的 HOMO 轨道及其能量,图 1 和 2 所示为

计算得到的捕收剂分子的 HOMO 能量值。

从图 1 和 2 中可以发现相同的趋势,即 HOMO 能量与药剂选择性之间有较为明显的线性关系,且药剂分子的 HOMO 能量越低,其选择性越高。捕收剂具有较高的 HOMO 能量也就意味着更容易失电子给矿物表面,并因而氧化为捕收剂双聚物,而双聚物又会导致黄铁矿的浮选。换言之,捕收剂离子的稳定性是药剂对于黄铁矿选择性的一个关键因素,而 HOMO 能量就可以量化药剂的氧化还原稳定性。HOMO 能量越低,捕收剂作为离子越稳定,对于黄铜矿的选择性越强;再者,共价键合的一个关键因素就是反应双方的价电子的能量是否接近<sup>[25]</sup>。从分子轨道以及能带理论的观点来看,药剂 HOMO 能量越接近于矿物的费

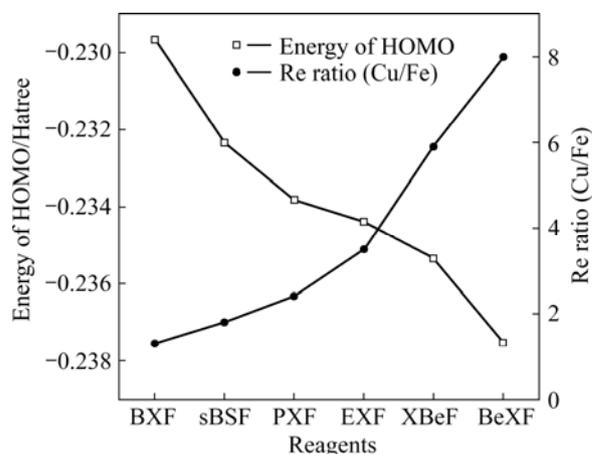


图1 XF类捕收剂分子 HOMO 能量及其 Re ratio(Cu/Fe)

Fig.1 HOMO energy and Re ratio (Cu/Fe) of XF-type collectors

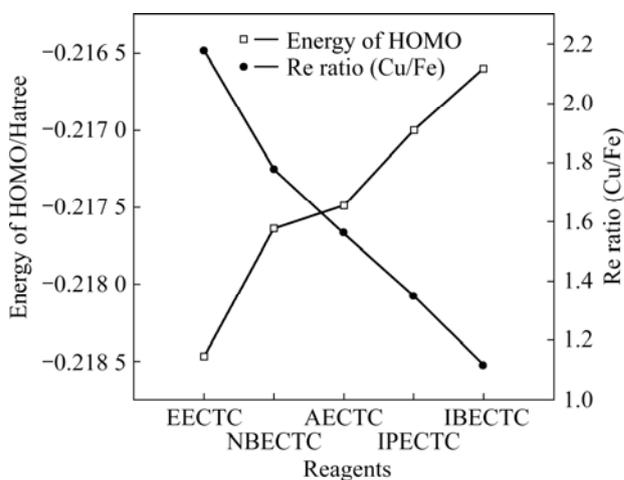


图2 ECTC类捕收剂分子的 HOMO 能量及其 Re ratio (Cu/Fe)

Fig.2 HOMO energy and Re ratio(Cu/Fe) of XF-type collectors

米能级, 两者共价键和的可能性就越大。很多研究已经表明, 在捕收剂-硫化矿物体系, 捕收剂贡献孤对电子给存在于矿物表面或是矿物晶格中的金属离子是矿物与捕收剂作用的主要部分。因此, 对于硫化矿捕收剂, 其 HOMO 能量必然要高于硫化矿物的费米能级。所以对于应用在硫化矿浮选中的捕收剂, 它们的 HOMO 能量越低, 也就越接近硫化矿物的费米能级, 也即越容易与矿物形成共价键合。

### 2.2.3 依据 HOMO 形状和 HOMO 密度比较两类捕收剂的选择性

所有的捕收剂分子在上述 RHF/3-21G 水平结构优

化的基础上用 FUJISTU CAChe 程序在 B3LYP/6-31G 水平计算捕收剂原子的 HOMO 密度。在计算的过程中, 这些程序都会给每一种捕收剂的所有原子分配一个号码作为标记。最终计算得到的 HOMO 轨道, HOMO 密度分别如图 3 和表 4 所示。

HOMO 形状直观地反映了最高占据轨道上电子在各原子上的分布情况。HOMO 轨道以不规则形状的阴影表示。不同的颜色(在黑白版面中以深浅来表示)分别表示电子相反的自旋方向。而阴影的大小则反映电子在该区域出现的几率密度<sup>[26]</sup>。阴影越大表示电子在该区域出现的几率越大, 反之越小。

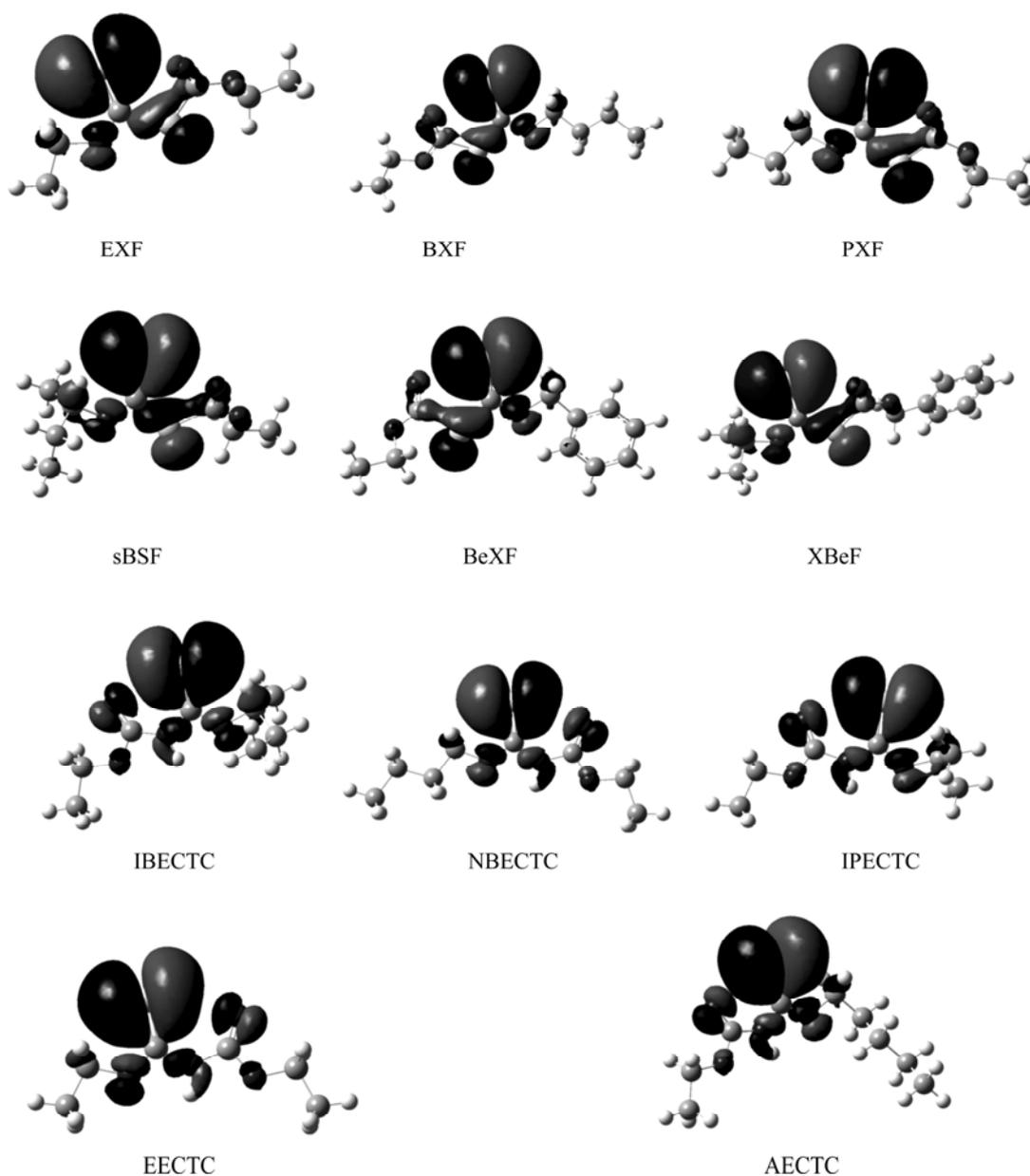


图 3 捕收剂的结构以及 HOMO 形状

Fig.3 Structures and HOMO shapes of collectors

表4 实验中药剂 HOMO 密度计算结果

Table 4 HOMO densities of reagents in experiments

| Collector | Structural formula  | Atom             | Density of HOMO |
|-----------|---|------------------|-----------------|
| BXF       | $\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-C(=S)-S-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ 11( $\alpha$ C)      15     | S(double bonded) | 0.864           |
|           |   | S(single bonded) | 0.092           |
|           |   | C15              | 0.046           |
|           |   | C11              | 0.039           |
| sBSF      | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-C(=S)-S-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ 4      7 | S(double bonded) | 0.856           |
|           |   | S(single bonded) | 0.092           |
|           |   | C7               | 0.038           |
|           |   | C4               | 0.036           |
| PXF       | $\text{C}_3\text{H}_7\text{-O-C(=S)-S-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ 4( $\alpha$ C)      8       | S(double bonded) | 0.863           |
|           |   | S(single bonded) | 0.094           |
|           |   | C4               | 0.032           |
|           |   | C8               | 0.029           |
| EXF       | $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C(=S)-S-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ 5( $\alpha$ C)      9       | S(double bonded) | 0.862           |
|           |   | S(single bonded) | 0.092           |
|           |   | C9               | 0.040           |
|           |   | C5               | 0.026           |
| XBeF      | $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-O-C(=S)-S-C(=O)-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ 5      8 | S(double bonded) | 0.856           |
|           |   | S(single bonded) | 0.132           |
|           |   | C8               | 0.030           |
|           |   | C5               | 0.024           |
| BeXF      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-C(=S)-S-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ 1      5        | S(double bonded) | 0.860           |
|           |   | S(single bonded) | 0.090           |
|           |   | C1               | 0.043           |
|           |   | C5               | 0.034           |
| AECTC     | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-O-C(=S)-NH-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ 4( $\alpha$ C)      8   | S(double bonded) | 0.873           |
|           |   | C8               | 0.163           |
|           |   | C4               | 0.034           |
|           |   | N                | 0.018           |
| IPECTC    | $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-O-C(=S)-NH-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ 6                   | O(double bonded) | 0.013           |
|           |   | S(double bonded) | 0.864           |
|           |   | C6               | 0.160           |
|           |   | N                | 0.009           |
| IBECTC    | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-C(=S)-NH-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ 7       | O(double bonded) | 0.013           |
|           |   | S(double bonded) | 0.864           |
|           |   | C7               | 0.172           |
|           |   | N                | 0.010           |
| NBECTC    | $\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-C(=S)-NH-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ 11( $\alpha$ C)      15    | O(double bonded) | 0.013           |
|           |   | S(double bonded) | 0.877           |
|           |   | C15              | 0.083           |
|           |   | C11              | 0.067           |
| EECTC     | $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C(=S)-NH-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ 5( $\alpha$ C)      9      | N                | 0.017           |
|           |   | S(double bonded) | 0.870           |
|           |   | C9               | 0.155           |
|           |   | C5               | 0.018           |
|           |   | N                | 0.016           |
|           |   | O(double bonded) | 0.013           |

本质上来讲, HOMO 密度是对 HOMO 形状的量度。HOMO 密度是基团受亲电试剂攻击难易程度的量度<sup>[27]</sup>。它在最高占据分子轨道电子分布的基础上揭示了分子的活性位点。分子上具有高 HOMO 密度的区域具有较为松垮的外层电子, 对于亲电试剂的攻击很活跃。换言之, 具有最高 HOMO 密度的原子就是键合到矿物表面的原子, 因为在捕收剂—硫化矿物体系中, 捕收剂可看作是亲核试剂, 它通常会贡献孤对电子到矿物的金属原子上。

从图 1 可以看出, 对本研究中的所有药剂分子的 HOMO 轨道, 硫原子上的电子云密度是所有原子中最大的, 也即硫原子是所有原子中对 HOMO 贡献最大的。从这一点来看, 硫原子是这些分子的活性中心, 而这与其它的一些试验结果也是相吻合的。HOMO 密度的计算结果同样也证明了这一点, 它们都表明无论是黄原酸甲酸酯还是硫氨酯, 硫原子是所有原子中最活跃的, 也即在捕收剂与矿物作用过程中是主要的亲固原子, 这也是作为黄铜矿捕收剂的最基本的要求。因此从药剂设计的角度来看, 能否作为黄铜矿乃至绝大多数的硫化矿的捕收剂, HOMO 形状, 也即硫原子上的 HOMO 电子密度大小就可以作最初的判断。

另外, 从图 1 和表 4 中的数据可以看出, HOMO 电子除在硫原子有分布以外, 在硫原子附近的碳原子、氧原子和氮原子上也有分布, 这是由分子中基团的共轭效应导致电子的离域造成的。不仅如此, 表 4 中的数据还显示, 黄原酸甲酸酯中的双键氧原子的 HOMO 密度与硫氨酯中的双键氧的不同。黄原酸甲酸酯中的双键氧原子的 HOMO 密度几乎为零甚至为负值, 而乙氧羰基硫氨酯的双键氧原子的 HOMO 密度则为所有原子中第三大或者第四大的。这两类捕收剂氧原子 HOMO 密度上的差异必然会导致其吸附机理的不同, 进而表现出不同的浮选性能。

对于乙氧羰基硫氨酯, 因为双键氧原子具有第三或第四高的 HOMO 密度, 同时还具有同硫原子一样的空间优势, 即在空间上能与矿物表面接触, 并且对于金属原子也有一定的亲和性, 这些都使双键氧原子成为除双键硫原子外的第二大活性中心。同时碳硫双键与碳氧双键处在同一平面, 因此它们与矿物的金属原子就很有可能形成六元螯环, 而相反对于黄原酸甲酸酯, 虽然同样具有双键氧原子, 由于其 HOMO 密度几乎为零, 并且结构上碳硫双键与碳氧双键不在一个平面(以 EXF 和 EECTC 为例, 如下图 4~5 所示),

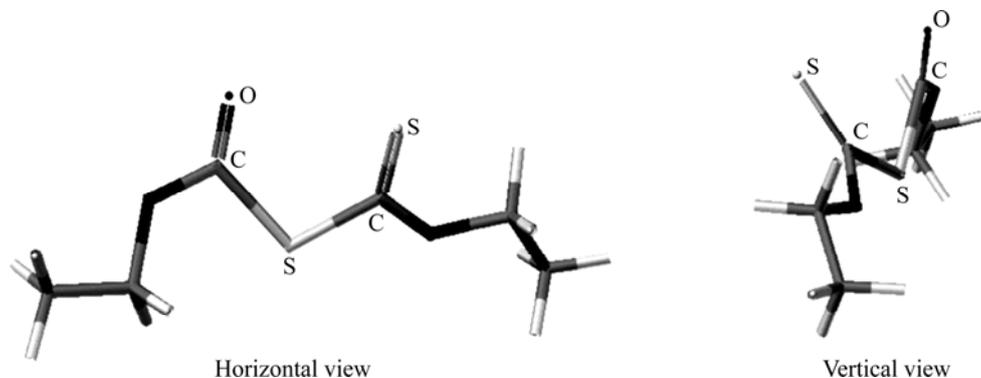


图 4 EXF 空间棒状模型图

Fig.4 Rod-shape model of EXF

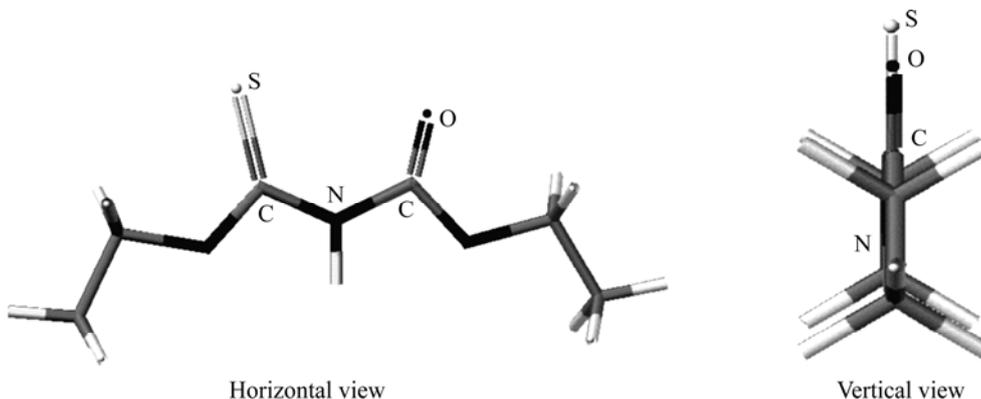


图 5 EECTC 空间棒状模型图

Fig.5 Rod-shape model of EECTC

因此形成六元环状螯合物就几乎不可能<sup>[28]</sup>。

虽然理论上讲, HOMO 电子在两个硫原子上都有较大的分布, 有形成四元螯合物的可能, 但是, 由于四元环张力较大而很不稳定, 并且对于黄原酸甲酸酯来说, 空间位阻甚大, 所以形成四元螯合物的可能性也很小。从这个层面来讲, 乙氧羰基硫氨酯比黄原酸甲酸酯, 在不发生自身氧化的情况下, 更容易吸附于矿物表面。而这也与实践中的乙氧羰基硫氨酯的性能要强于黄原酸甲酸酯的现象是一致的<sup>[15]</sup>。因此, 虽然 HOMO 能量与药剂选择性对于不同种类的黄铜矿捕收剂还不确定是否同样具有线性关系, 但依据 HOMO 形状以及 HOMO 密度, 也能对黄原酸甲酸酯和乙氧羰基硫氨酯的性能做初步定性的判断。

### 3 结论

1) HOMO 能量值是决定黄铜矿捕收剂选择性的最重要参数之一。HOMO 值越低, 药剂所具有的选择性就越高。对于黄原酸甲酸酯类和乙氧羰基硫氨酯类捕收剂, 其选择性与 HOMO 值满足线性关系, 并且可以根据得到的线性关系式比较同类捕收剂之间选择性的差异。

2) 通过讨论 HOMO 形状以及 HOMO 密度能大致推断出药剂可能的吸附构型, 进而根据构型的不同比较药剂选择性上的优劣。对这两类捕收剂 HOMO 形状以及 HOMO 密度的分析, 可以得出乙氧羰基硫氨酯类捕收剂的平均选择性能比黄原酸甲酸酯的强。

3) 在比较黄铜矿捕收剂选择性能时, 3 个参数一起可以作为选择黄铜矿捕收剂的一个粗略的判据。综合对 HOMO 形状、HOMO 密度和 HOMO 能量值的分析可以得到比较满意的结果。但是, 前两个参数不同于 HOMO 能量值, 还仅仅是停留在定性的水平上, 要得到它们与药剂选择性之间确切的数量规律以及寻找更为通用的量化参数, 还有待做进一步的研究。

### REFERENCES

[1] 戈保梁, 张文彬. 黄铜矿和黄铁矿的浮选分离[J]. 昆明工学院学报, 1994(3): 81-84.  
GE Bao-liang, ZHANG Wen-bin. The methods of flotation of chalcopyrite and pyrite[J]. Journal of Kunming Institute of Technology, 1994(3): 81-84.

[2] 陈建华, 冯其明. 铜硫浮选分离技术进展[J]. 矿产保护与利用, 1997(4): 17-21.  
CHEN Jian-hua, FENG Qi-ming. The developments of Cu-S flotation separation technique[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1997(4): 17-21.

[3] 李崇德, 孙传尧. 铜硫浮选分离的研究进展[J]. 国外金属矿选矿, 2000, 37(8): 2-7.  
LI Chong-de, SUN Chuan-yao. The research progress of Cu-S flotation separation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000, 37(8): 2-7.

[4] 李杰, 钟宏, 刘广义. 硫化铜矿石捕收剂的研究进展[J]. 铜业工程, 2004(4): 15-18.  
LI Jie, ZHONG Hong, LIU Guang-yi. The research progress of collectors for flotation of copper sulfide ore[J]. Copper Engineering, 2004(4): 15-18.

[5] R.R. 克里姆帕尔. 硫化矿浮选捕收剂实践评述[J]. 国外金属矿选矿, 2001, 38(9): 2-7.  
CLIMPAR R R. Remarks about the practice of flotation promoters of sulphide minerals[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2001, 38(9): 2-7.

[6] 李纯莲. 药物设计中分子对接优化设计的算法和软件研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2004.  
LI Chun-lian. Study on the algorithm and software of molecular docking optimization in computer-aided drug design[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2004.

[7] 周原. 药物取代基参数的构建及应用[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.  
ZHOU Yuan. Drug substituent parameters constructing and its application[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.

[8] TAGGART A F, TAYLOR T C, INCE C R. Flotation practice[M]. New York: AIME, 1928: 285-297.

[9] MARABINI A M, BARBARO M, ALESSE V. New reagents in sulphide mineral flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 1991, 33: 291-306.

[10] 王淀佐. 矿物浮选和浮选剂[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986: 128-143.  
WANG Dian-zuo. Mineral flotation and flotation reagents[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1986: 128-143.

[11] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 216-233.  
WANG Dian-zuo. Reaction mechanisms and application of flotation reagents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986: 216-233.

[12] ISRAELACHVILI J N, ADAMS G E. Direct measurement of long range forces between two mica surfaces in aqueous KNO<sub>3</sub> solution[J]. Nature, 1976, 262: 774-776.

[13] D.福内西罗. 用于硫化铜矿分离的选择性捕收剂[J]. 国外金

- 属矿选矿, 2000, 37(12): 22-24, 14.
- FORNASIERO D. Selective collectors applied in flotation of copper sulphide minerals[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2000, 37(12): 22-24, 14.
- [14] 蔡春林, 覃文庆, 邱冠周, 徐本军. 丁基黄原酸甲酸乙酯的合成及对黄铜矿浮选研究[J]. *湿法冶金*, 2006(6): 94-96.
- CAI Chun-lin, QIN Wen-qing, QIU Guan-zhou, XU Ben-jun. Synthesis of butyl xanthogen ethyl formate and flotation of chalcocopyrite[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2006(6): 94-96.
- [15] FU Y L, WANG S S. Neutral hydrocarboxycarbonyl thionocarbamate sulfide collectors. US4657688[P]. 1987-04-14.
- [16] ACKERMAN P K, HARRIS G H, KLIMPEL R R, APLAN F F. Use of xanthogen formates as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 58: 1-13.
- [17] JENSEN F. *Introduction to computational chemistry*[M]. 2nd ed. Washington D.C.: John Wiley & Sons Ltd, 2007: 233-250.
- [18] 王淀佐, 林强, 蒋玉仁. 选矿与冶金药剂分子设计[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996: 8-52.
- WANG Dian-zuo, LIN Qiang, JIANG Yu-ren. *Molecule design of reagents of mineral processing and metallurgy*[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996: 8-52.
- [19] GÜLER T, HIÇYILMAZ C, GÖKAĞÇ G, EKMEÇİ Z. Adsorption of dithiophosphate and dithiophosphinate on chalcocopyrite[J]. *Mineral Engineering*, 2006, 19: 62-71.
- [20] HOPE G A, WOODS S E, BOYD S E, WATLING K. A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of butyl ethoxycarbonyl thiourea with copper surface[J]. *Colloids and Surfaces*, 2004, 232: 129-137.
- [21] HOPE G A, WOODS R, PARKER G K, WATLING K M, BUCKLEY F M. Spectroelectrochemical investigations of flotation reagent-surface interaction[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19: 561-570.
- [22] GÜLER T, HIÇYILMAZ C, GÖKAĞÇ G, EKMEÇİ Z. Voltametric and drift spectroscopy investigation in dithiophosphinate-chalcocopyrite system[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 279: 46-54.
- [23] LI Wei-zhong, QIN Wen-qing, SUN Wei, QIU Guan-zhou. Electrodeposition of dixanthogen (TETD) on pyrite surface[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17(1): 154-158.
- [24] FAIRTHORNE G, FORNASIERO D, RALSTON J. Formation of a copper-butyl ethoxycarbonyl thiourea complex[J]. *Analytical Chemical Acta*, 1997, 346: 237-248.
- [25] 王军. 结构化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 136-152.
- WANG Jun. *Structure chemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2008: 136-152.
- [26] LI Y, EVANS J N S. The hard-soft acid-base principle in enzymatic catalysis: Dual reactivity of phosphoenolpyruvate[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1996, 93: 4612-4616.
- [27] 翟幕衡, 魏先文, 查先庆. 配位化学[M]. 合肥: 安徽人民出版社, 2007: 168-195.
- ZHAI Mu-heng, WEI Xian-wen, ZHA Xian-qing. *Coordination chemistry*[M]. Hefei: Anhui People Press, 2007: 168-195.

(编辑 何学锋)