

闪锌矿银活化及对黄药吸附影响的第一性原理研究

刘小妹, 陈晔, 冯瑶, 陈建华

广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)02-0007-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.02.002

摘要 为深入研究银离子对闪锌矿的活化机理,采用第一性原理对闪锌矿表面 Ag^+ 替换活化和吸附活化分别开展了模拟研究,同时研究了银活化对闪锌矿表面黄药吸附的影响。计算结果表明,未活化的闪锌矿表面不与乙基黄药发生相互作用,银活化的闪锌矿表面能够与乙基黄药发生相互作用。在两种银活化模型中, Ag^+ 吸附活化比替换活化在能量上更容易发生。 Ag^+ 替换活化的闪锌矿表面,黄药的 S 与表面 Ag 相互作用较弱;而在 Ag^+ 吸附活化的闪锌矿表面,黄药的 S 与表面 Ag 相互作用较强。态密度分析表明,在 Ag^+ 吸附活化的闪锌矿表面,黄药 S 原子的 3p 态和 Ag 原子的 4d 态具有较多成键轨道电子云重叠区域,说明表面吸附的 Ag^+ 与黄药的 S 原子发生了较强的相互作用。Mulliken 电荷分析表明,与替换活化相比,黄药和 Ag^+ 吸附活化的闪锌矿表面有更多的电荷转移,进一步说明 Ag^+ 吸附活化更有可能发生。

关键词 闪锌矿;浮选;银活化;第一性原理

锌是我国重要的有色金属,在高新技术产业、国防建设以及国民经济中均占有重要地位^[1-2]。闪锌矿(ZnS)是自然界中最常见的含锌矿物,我国广西、湖南、贵州等地区均有富含闪锌矿的矿山,工业生产中锌金属产量的90%左右均来源于闪锌矿^[3]。然而与其他金属硫化矿物相比闪锌矿天然可浮性较差,直接用乙基黄药作为捕收剂浮选难度较大,一般需要引入硫酸铜作为活化剂,才能有效浮选。

闪锌矿常与方铅矿共生,而铅锌矿床中常常伴生丰富的银矿资源^[4]。在浮选过程中,由于矿物的溶解以及一些细小包裹体的释放,导致矿浆中存在 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^+ 等可以活化闪锌矿的重金属离子^[5],使闪锌矿和其它金属硫化矿物一起上浮,严重影响精矿的品位,同时也影响银等贵金属的回收。重金属离子的活化机理目前尚不清楚,现阶段的研究认为有两种可能的机制:(1)重金属离子替换了闪锌矿中的锌,使闪锌矿表面性质发生变化有利于短碳链捕收剂乙基黄药的吸附;(2)金属离子吸附在闪锌矿表面,促进闪锌矿与捕收剂之间的相互作用。目前铜活化机理已经被广泛认可为是前者^[6-8]。同时,也有许多学者认为,铅

活化的机理是后者^[9-11],原因是铅离子的原子半径较大,在闪锌矿表面铅离子替换是不稳定的。然而银离子的原子半径介于二者之间,其活化机理目前也有待研究。量子化学理论是目前研究晶体及原子微观结构的最有效手段之一,并且随着计算机技术的发展,基于第一性原理的量子化学理论模拟研究晶体结构、电子性质等微观信息的方法被广泛采用^[12-14]。

本研究利用第一性原理,研究了闪锌矿表面 Ag^+ 替换活化和吸附活化两种活化模型,并考察了银活化对表面黄药吸附的影响,讨论了黄药在银活化闪锌矿表面吸附作用机理,研究结果可以为闪锌矿的浮选实践以及贵金属的回收提供指导。

1 计算模型及方法

闪锌矿的主要化学成分是硫化锌(ZnS),属于立方晶系,空间群为 $F\bar{4}3m$ 。晶格常数 $a = b = c = 5.414 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。对闪锌矿单胞进行几何优化后,其晶胞常数为 5.510 \AA ,与试验值非常接近,说明计算所采用的方法和采取的参数是可靠的。在优化后的闪锌矿原胞基础上构建了含有八个原子层的闪锌矿(110)

表面,真空层厚度为 15 Å(模型如图 1 所示)。最后对构建好的闪锌矿(110)表面进行几何优化,使表面原子发生相应的弛豫,达到能量最低点。黄药吸附时两个 S 用于矿物表面两个金属原子作为靶点^[15]。药剂替换与吸附时加入一定数量的 H⁺ 保持体系呈电中性。

计算模拟采用 Materials Studio 软件中的 DMol³ 模块进行,DMol³ 采用的方法是密度泛函理论框架下的第一性原理^[16]。计算中采用广义梯度近似(GGA)下的 PW91 梯度修正函数作为交换相关泛函^[17],基组采用 DND 基组,同时考虑自旋极化。在几何优化和能量计算的收敛精度标准中,能量收敛精度为 2.0×10^{-5} Ha,原子间作用力收敛精度为 0.004 Ha/Å,原子位移的收敛精度为 0.005 Å;SCF 收敛精度为 1.0×10^{-5} Ha,所有原子计算选择全电子基组。

吸附能计算公式如式(1)所示^[15],其中 E_{ads} 是吸附能, $E_{\text{adsorbates/surface}}$ 是药剂分子和表面的总能量, E_{surface} 是表面的能量, $E_{\text{adsorbates}}$ 是药剂分子的能量。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbates/surface}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorbates}} \quad (1)$$

Ag⁺ 替换闪锌矿表面 Zn 的替换能公式计算如式(2)所示,其中 $E_{\text{tot slab} + X_{\text{Ag}}}$ 和 $E_{\text{slab}}^{\text{tot}}$ 分别是闪锌矿表面有杂质原子和无杂质原子时的总能量。原子化学势 μ 按文献定义为优化后的单位原子的总能量^[18]。 ΔE_{sub} 越负说明置换反应越容易进行。

$$\Delta E_{\text{sub}} = E_{\text{slab} + X_{\text{Ag}}}^{\text{tot}} + \mu_{\text{M}} - E_{\text{slab}}^{\text{tot}} - \mu_{\text{X}} \quad (2)$$

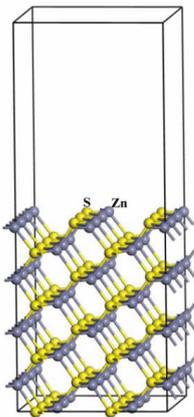


图 1 闪锌矿(110)表面模型
Fig. 1 Model of sphalerite (110) surface

2 结果与讨论

2.1 未活化闪锌矿(110)表面黄药吸附

首先考察了乙基黄药在未活化的闪锌矿表面吸附,优化后的吸附模型如图 2 所示。计算结果表明,乙基黄药在未活化的闪锌矿表面是通过硫原子与表面三

配位的锌形成化学键吸附在闪锌矿表面。吸附距离分别为 3.08 Å、2.90 Å,远大于 Zn、S 原子半径之和 2.54 Å,另外,在乙基黄药吸附后,闪锌矿表面三配位的锌原子和三配位的硫原子依然保持平面三角形的弛豫结构,说明乙基黄药几乎不能与闪锌矿表面相互作用,这与试验结果保持一致^[19]。

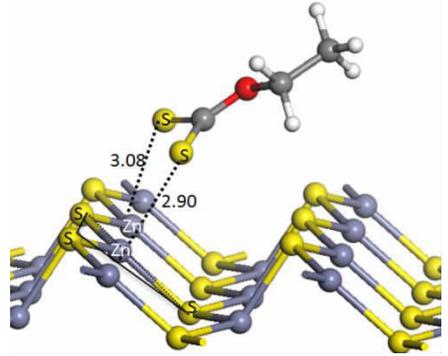


图 2 乙基黄药在未活化闪锌矿表面的吸附
Fig. 2 Adsorption configuration of ethyl xanthate on un-activated sphalerite (110) surfaces

2.2 闪锌矿(110)表面银活化

一般认为闪锌矿的银活化有两种可能的机理:一种是 Ag⁺ 替换闪锌矿表面的 Zn²⁺;一种是认为 Ag⁺ 在溶液中直接吸附在闪锌矿表面。因此分别构建了闪锌矿表面 Ag⁺ 替换模型和 Ag⁺ 吸附模型,替换模型中的 Ag⁺ 记为 Agsub,吸附模型中的 Ag⁺ 记为 Agads,几何优化后的构型分别如图 3(a)和(b)所示。计算结果表明,Ag⁺ 替换闪锌矿表面 Zn²⁺ 的替换能为 -9.64 kJ/mol,为负值,说明 Ag⁺ 可以替换在闪锌矿表面的 Zn²⁺,从图 3(a)可以看出银替换后与表面两个硫原子间距离分别为 2.54 Å、2.50 Å,接近银硫原子半径之和(2.48 Å),说明银与表面三配位的硫原子成键。从图 3(b)可以看出,Ag⁺ 在闪锌矿表面的吸附能为 -188.95 kJ/mol,活化剂中的 Ag 与闪锌矿表面两个三配

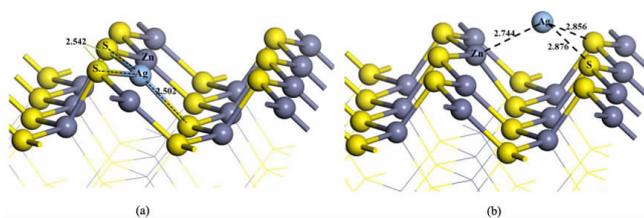


图 3 闪锌矿(110)表面银活化模型:(a) Ag⁺ 替换活化模型;(b) Ag⁺ 吸附活化模型
Fig. 3 Ag activation of sphalerite (110) surface model; (a) Ag⁺ substitution activation model; (b) Ag⁺ adsorption activation model

位的 S 和三配位的 Zn 作用,作用距离分别为 2.86 Å、2.88 Å、2.74 Å,说明 Ag⁺ 可以化学吸附在闪锌矿表面。比较两种银活化模型可以发现,Ag⁺ 吸附活化模型比 Ag⁺ 替换活化模型在能量上更容易发生。

2.3 银活化对闪锌矿(110)表面黄药吸附的影响

基于闪锌矿的两种银活化模型,考察了银活化对闪锌矿表面乙基黄药吸附的影响。乙基黄药在闪锌矿 Ag⁺ 替换活化模型中的吸附能为 -98.18 kJ/mol,吸附构型如图 4(a) 所示,其中乙基黄药中的单键硫(标为 S1)和双键硫(标为 S2)分别与表面锌和银原子作用,作用距离分别为 2.37 Å 和 2.58 Å,等于或接近于锌硫和银硫原子半径之和(2.37 Å,2.48 Å),并且与未活化的闪锌矿表面相比,吸附能更负,吸附距离更近,说明 Ag⁺ 的存在有利于乙基黄药在闪锌矿表面的吸附。

乙基黄药在 Ag⁺ 吸附活化闪锌矿模型中的吸附能为 -320.57 kJ/mol,吸附构型如图 4(b) 所示。活化剂中的 Ag 分别与乙基黄药中的 S1 原子和闪锌矿表面的三配位 S3 原子成键作用较强,作用距离均略小于银硫半径之和 2.48 Å,并且小于替换模型中银硫之间的距离(2.58 Å),说明 Ag⁺ 吸附活化的闪锌矿表面更有利于乙基黄药的吸附。

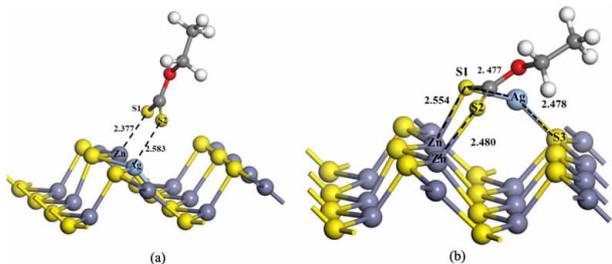


图 4 乙基黄药在两种银活化闪锌矿(110)表面吸附构型:(a) Ag⁺ 替换活化模型;(b) Ag⁺ 吸附活化模型
Fig. 4 Adsorption configuration of ethyl xanthate on two types of Ag-activated sphalerite (110) surfaces: (a) Ag⁺ substitution activation model; (b) Ag⁺ adsorption activation model

乙基黄药在 Ag⁺ 替换活化的闪锌矿表面吸附前后的态密度如图 5 所示。乙基黄药吸附后,闪锌矿表面的 Ag 4d 分别在 -6 eV 和 3 eV 处出现了非常小的态密度峰,电子局域性增强。吸附后,乙基黄药 S 原子 3p 轨道在费米能级附近峰值降低,电子离域性增强。乙基黄药的 S 3p 电子态与 Ag 4d 电子态在 -5 ~ -2.5 eV 范围发生重叠形成成键轨道,在 -2.5 ~ 1 eV 形成反键轨道,说明在银活化的表面乙基黄药与银发生了相互作用。

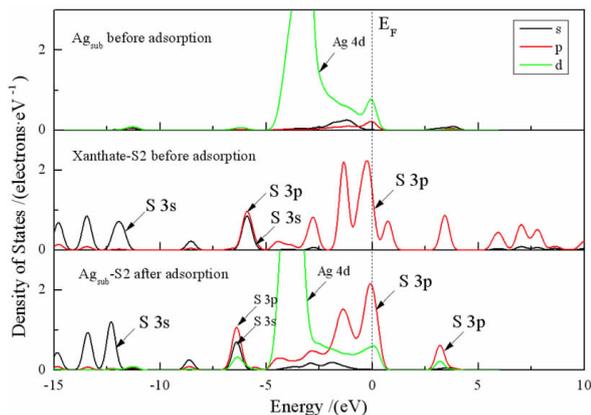


图 5 乙基黄药在闪锌矿 Ag⁺ 替换活化表面吸附前后的态密度
Fig. 5 Density of state of ethyl xanthate before and after adsorption on Ag⁺ substitution activated sphalerite surface

乙基黄药在 Ag⁺ 吸附活化闪锌矿表面吸附前后的态密度如图 6 所示。从图 6 可知,吸附后 Ag⁺ 活化闪锌矿表面 Ag 的 5s 轨道在费米能级处向低能级方向移动并且峰值显著降低,同时 4d 轨道向费米能级处靠近并且在费米能级处出现了非常小的态密度峰,整体来说电子的局域性降低。吸附后乙基黄药 S 原子的 3p 轨道在费米能级和 6 eV 处的态密度峰均向深能级方向移动,同时费米能级处的峰值显著减小,电子离域性增强。Ag 原子与 S 原子成键后 Ag 4d 和 S 3p 在 -5 ~ -2 eV 形成成键轨道在 -2 ~ 0 eV 形成反键轨道,并且与替换模型相比,吸附模型的成键轨道电子云重叠区域更多,表明吸附模型中 Ag⁺ 与乙基黄药发生了更强的相互作用。

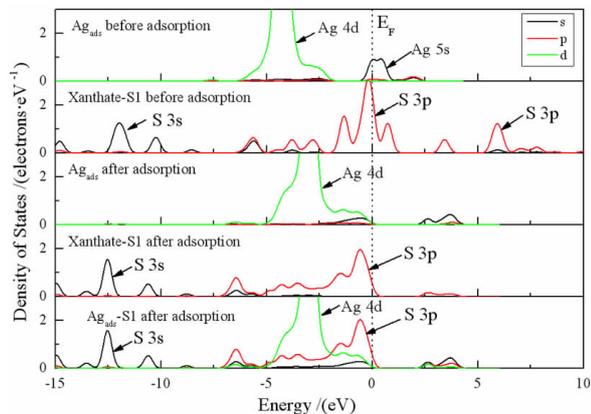


图 6 乙基黄药在 Ag⁺ 吸附活化闪锌矿表面吸附前后的态密度
Fig. 6 Density of state of ethyl xanthate before and after adsorption on Ag⁺ adsorption activated sphalerite surface

乙基黄药在银活化闪锌矿表面吸附前后的 Mulliken 电荷如表 1 所示。由表 1 可知,在 Ag⁺ 替换活化

模型中,乙基黄药中的 S2 与 Ag 作用,S1 与 Zn 作用后,Ag 失去 0.02 Mulliken 电荷数,乙基黄药的 S2 失去 0.05 Mulliken 电荷数,Zn 失去 0.01 Mulliken 电荷数,而 S1 得到 0.06 Mulliken 电荷数。在 Ag^+ 吸附模型中, Ag^+ 得到 0.15 Mulliken 电荷数,而乙基黄药的单键硫 S1 失去 0.10 Mulliken 电荷数。比较两种银活化模型可知,在 Ag^+ 吸附活化闪锌矿中 Ag^+ 和乙基黄药的 S 原子间转移电荷更多,说明 Ag^+ 吸附活化的闪锌矿表面更有利于乙基黄药吸附,这也与吸附模拟结果一致。

乙基黄药在两种银活化闪锌矿表面吸附后的电荷密度如图 7 所示。由图可知,在 Ag^+ 替换活化闪锌矿表面,乙基黄药中的 S 原子和表面 Ag 原子间有电荷密度叠加,说明它们之间有电子云的重叠和相互作用。而在 Ag^+ 吸附活化闪锌矿表面,乙基黄药中的 S 原子与 Ag^+ 吸附之间电子云重叠更多,说明 Ag^+ 吸附活化

的闪锌矿与乙基黄药作用更强。

表 1 乙基黄药在银活化闪锌矿表面吸附前后的 Mulliken 电荷

Table 1 Mulliken charge of ethyl xanthate before and after adsorption on Ag^+ -activated sphalerite surface

项目	Mulliken 电荷/e	
	吸附前	吸附后
Ag^+ (Ag^+ 替换活化模型)	0.37	0.39
乙基黄药 S2 (Ag^+ 替换活化模型)	-0.28	-0.23
Zn (Ag^+ 替换活化模型)	0.47	0.48
S1 (Ag^+ 替换活化模型)	-0.19	-0.25
Ag^+ (Ag^+ 吸附活化模型)	0.48	0.33
乙基黄药 S1 (Ag^+ 吸附活化模型)	-0.19	-0.29

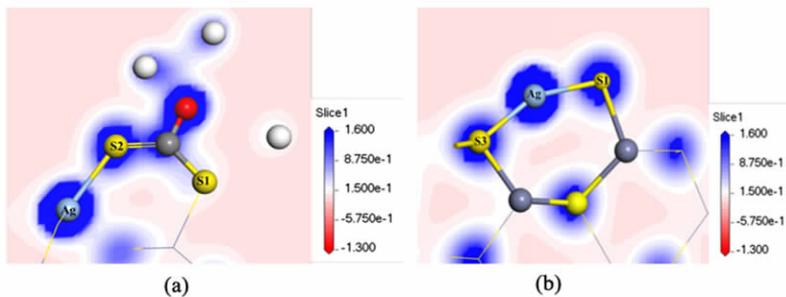


图 7 乙基黄药在银活化闪锌矿表面吸附后的电子密度图:(a) Ag^+ 替换活化模型;(b) Ag^+ 吸附活化模型

Fig. 7 Electron density map of ethyl xanthate after adsorption on Ag-activated sphalerite surface:(a) Ag^+ substitution activation model;(b) Ag^+ adsorption activation model

3 结论

闪锌矿银活化的第一性原理模拟研究表明,未活化的闪锌矿表面不与乙基黄药发生相互作用,银活化闪锌矿表面能够与乙基黄药发生相互作用。在两种银活化模型中, Ag^+ 吸附活化比 Ag^+ 取代活化在能量上更容易发生。乙基黄药的 S 与 Ag^+ 取代活化的闪锌矿表面的 Ag^+ 作用较弱;而与 Ag^+ 吸附活化的闪锌矿表面 Ag^+ 作用更强。在 Ag^+ 吸附活化的闪锌矿表面,乙基黄药 S 原子的 3p 态和 Ag 原子的 4d 态在 -5 ~ -2 eV 范围都有成键轨道形成,在费米能级附近都有反键轨道形成,同时,乙基黄药与 Ag^+ 吸附活化模型中的闪锌矿表面 Ag^+ 有更多的电荷转移,进一步说明 Ag^+ 吸附活化更有可能发生。

参考文献:

[1] 曾勇,刘建,王瑜,等.典型金属离子对闪锌矿浮选行为的影响及作用机制的研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(2):109-117.

- [2] 胡德勇.铅锌冶炼科技进步现状与“十五”发展方向[J].有色金属工业,2001(8):11-13.
- [3] 刘建.闪锌矿表面原子构型及铜吸附活化浮选理论研究[D].昆明:昆明理工大学,2013.
- [4] 黎维中.难处理铅锌银硫化矿物资源综合回收的研究与实践[D].长沙:中南大学,2007.
- [5] 谢赞.难选铁闪锌矿多金属矿石的浮选试验与机理探讨[D].昆明:昆明理工大学,2011.
- [6] KARTIO IJ, BASILIO CI, YOON R - H. An XPS Study of Sphalerite Activation by Copper[J]. American Chemical Society, 1998, 14(18): 0743-7463.
- [7] CHEN JH, Chen Y, and LI YQ. Quantum-mechanical study of effect of lattice defects on surface properties and copper activation of sphalerite surface[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(6): 1121-1130.
- [8] GERSON AR, LANGE AG, PRINCE KE, SMART RC. The mechanism of copper activation of sphalerite[J]. Applied Surface science, 1999, 137(1): 207-223.
- [9] F·拉什齐.闪锌矿的活化及表面 Pb 离子浓度[J].国外金属矿选矿,2003,40(6):31-36.
- [10] FUERSTENAU DW, METZGER PH. Activation of sphalerite with lead ions in the presence of zinc salts[J]. Minerals engineering, 1960, 217:

- 119 – 123.
- [11] POPOV SR, VUINI DR, KAAIK JV. Floatability and adsorption of ethyl xanthate on sphalerite in an alkaline medium in the presence of dissolved lead ions [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1989, 27(3/4): 205 – 219.
- [12] CHEN Y, CHEN JH, and GUO J. A DFT study on the effect of lattice impurities on the electronic structures and floatability of sphalerite [J]. *Minerals engineering*, 2010, 23(14): 1120 – 1130.
- [13] REICH M, Becker U. First – principles calculations of the thermodynamic mixing properties of arsenic incorporation into pyrite and marcasite [J]. *Chemical Geology*, 2006, 225(3/4): 278 – 290.
- [14] CHEN JH, WANG L, CHEN Y, et al. A DFT study of the effect of natural impurities on the electronic structure of galena [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 98: 132 – 136.
- [15] LONG XH, CHEN JH, and Chen Y. Adsorption of ethyl xanthate on ZnS(110) surface in the presence of water molecules; A DFT study [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 370(5): 11 – 18.
- [16] VANDERBILT, DAVID. Soft self – consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1990, 41(11): 7892.
- [17] PERDEW JP, Wang Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron – Gas Correlation Energy [J]. *Physical Review B, Condensed matter*, 1992, 45(23): 13244 – 13249.
- [18] NISHIDATE K, YOSHIZAWA M, HASEGAWA M. Energetics of Mg and B adsorption on polar zinc oxide surfaces from first principles [J]. *Physical Review B, Condensed matter*, 2008, 77(3): 35330 – 35336.
- [19] LEPPINEN JO. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non – activated sulfide minerals [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1990, 30(3): 245 – 263.

The First – principle Study of Silver Activation and Xanthate Adsorption on Sphalerite Surface

LIU Xiaomei, CHEN Ye, FENG Yao, CHEN Jianhua

School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China

Abstract: In order to further study the activation mechanism of silver ions on sphalerite, the Ag^+ substitution and adsorption mechanism on sphalerite were studied by density functional theory. Meanwhile, the activation effect of silver to the adsorption of xanthate on sphalerite was studied. The results showed that ethyl xanthate did not interact with the un – activated sphalerite surface but could have strong interaction with the Ag^+ – activated sphalerite surface. Compare with the two activation models, Ag^+ adsorption activation was more likely to occur in terms of energy than Ag^+ substitution activation. On the Ag^+ substitution – activated sphalerite surface, the S atom of xanthate interacted weakly with surface Ag atom, while on the Ag^+ adsorption – activated sphalerite surface, the S atom of xanthate interacted strongly with surface Ag atom. Density of states analysis showed that on Ag^+ adsorption – activated sphalerite surface, the 3p state of S atom and the 4d state of Ag atom had many overlapping regions of bonding orbital electron clouds. This indicated that adsorption – activated Ag^+ had a strong interaction with S atom of xanthate. Mulliken charge analysis showed that there was more charge transfer between the Ag^+ adsorption – activated sphalerite surface and xanthate, which further indicated that Ag^+ adsorption – activation was more likely to occur.

Key words: sphalerite; flotation; silver activation; the first – principle

引用格式:刘小妹,陈晔,冯瑶,陈建华. 闪锌矿银活化及对黄药吸附影响的第一性原理研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(2):7-12.

Liu XM, Chen Y, Feng Y, and Chen JH. The first – principle study of silver activation and xanthate adsorption on sphalerite surface [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(2): 7 – 12.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn