基于第一性原理分析氯化胆碱-草酸对氧化锌浸出作用机理

张晋霞',杨超',高淑玲',牛福生',何胜韬',郑伟东'

(1. 华北理工大学矿业工程学院,河北 唐山 063210;2. 东北大学资源与土木工程学院,辽宁 沈阳 110089)

摘要:这是一篇冶金工程领域的文章。为探究氯化胆碱-草酸对含锌尘泥中氧化锌的浸出机理,运用量子 力学手段,模拟氯化胆碱-草酸1:1、1:2低共熔溶剂在氧化锌表面相互作用,通过实验对模拟结果进行验证。 结果表明,氯化胆碱-草酸形成的分子间氢键对低共熔溶剂稳定性起到重要作用,电子得失情况为 Ch⁺得到电 子,OA、Cl⁻失去电子。ZnO(001)面为氧化锌完全解理面,氧与锌原子形成四面体结构,在与外界发生反应过 程中氧原子容易得电子,锌原子容易失去电子。氯化胆碱-草酸和氧化锌相互作用过程中氧化锌失去电子,氯化 胆碱-草酸得到电子。ChCl-2OA 和 ZnO 相互作用能ΔE=-819.6896Ha 较小,说明氧化锌更容易与 ChCl-2OA 发 生反应。径向分布函数表明氯化胆碱-草酸在与氧化锌相互作用过程中主要以化学吸附为主,物理吸附为辅,化 学吸附形成的 Cl-Zn 比 O-Zn 贡献较大。通过纯矿物实验验证可知,ChCl-2OA 对氧化锌的浸出效果较好,验证 了利用分子模拟氯化胆碱-草酸与氧化锌相互作用机理的准确性,为低共熔溶剂浸出含锌尘泥提供理论基础。

关键词:冶金工程;氯化胆碱-草酸;第一性原理;电荷布居;相互作用能;径向分布 doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.04.023

中图分类号: TD952;TF813 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 04-0153-08

引用格式: 张晋霞, 杨超, 高淑玲, 等. 基于第一性原理分析氯化胆碱-草酸对氧化锌浸出作用机理[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(4): 153-160.

ZHANG Jinxia, YANG Chao, GAO Shuling, et al. Analysis of the mechanism of choline chloride-oxalate action on zinc oxide leaching based on first principles[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4): 153-160.

锌作为一种重要战略性基础材料,在医疗、 化工、数码产品等领域有着广泛的应用。随着高 品位、易开采、易浮选的含锌矿物资源正逐渐枯 竭,逐渐出现供需紧张的情况,对社会进步造成 严重阻碍^[1]。随着经济的高速发展和社会的进步, 我国对粗钢产量需求日益上升,而在粗钢生产过 程中会产生大量的含锌尘泥,其中含锌冶金尘泥 产生量约为粗钢产量的 10%~12%^[2]。以 2020 年 我国粗钢产量约为 10.53 亿 t 计算,当年的含锌冶 金尘泥含量就达到了 1.053 亿 t ~ 2.106 亿 t,加上 历年堆积,从含锌冶金尘泥中回收锌正在成为锌 资源获取的重要途径^[3-4]。

对含锌冶金尘泥传统的处理方法有三种,一 是湿法处理,湿法处理又分为酸浸和氨浸,两种 处理方法都存在一定的缺陷。其中在酸浸处理过 程中酸会腐蚀设备,同时也会将其他离子浸出,对 后续处理不利^[5-6];而在氨浸处理工艺中又会存在 浸出效率低,氨挥发等问题^[7]。二是火法处理,该方 法在一定程度上存在成本高、焦耗大、二次污染严 重、有价金属回收率低和产品质量差等缺点。三是

收稿日期: 2022-08-20 **基金项目**: 国家自然科学基金项目(51904106);河北省自然科学基金资助项目(E2021209015);唐山市基 础创新团队项目(19130207C) **作者简介**:张晋霞(1979-),女,博士,教授,硕士生导师。研究方向为有色金属冶金。 **通信作者**:杨超(1995-),男,硕士研究生,研究方向为有色金属冶金。 冶金固化,用该方法进行处理固化成本较高,已经 逐渐被弃用。因此,选择一种绿色环保,经济高 效的新型浸出药剂对含锌尘泥的浸出有极大帮助。

本研究将从不同比例的氯化胆碱-草酸低共熔 溶剂入手,运用量子力学软件 Materials Studio 模 拟氧化锌晶体完全解理面、氯化胆碱-草酸分子稳 定结构,通过分子动力学计算获得两者之间相互 作用模型,最后通过前线分子轨道、相互作用能以 及径向分布在分子水平上分析两者相互间作用机理。

1 MS 模拟方法

1.1 氯化胆碱-草酸优化方法

通过前期查阅文献得到氯化胆碱与草酸形成

的低共熔溶剂物化性能优越的比例为1:1、1:2, 而比例较低或较高形成的低共熔溶剂由其物化性 能较差导致在生产实践过程中应用困难^[8-9]。因此 运用 Materials Studio 软件中的 Dmol3 模块对 1:1、1:2氯化胆碱 (ChCl)-草酸 (OA) 结构进行优 化^[10]。采用 GGA 广义梯度近似和 BLYP 泛函方 法,在计算精度为 Fine 的基础上选择 DNP 4.4 基 组,体系总能量收敛值取 1.0×10⁵ Ha,最大内应力 为 0.002 Ha/Å,最大位移为 0.005 Å,选用全电子 核处理方式,使用 TS 色散修正方法^[11]。参与计 算的原子轨道分别为 H *Is*¹、C 2s²2p²、O 2s²2p⁴、 Cl 3s²3p⁵。图 1 为氯化胆碱-草酸 1:1、1:2 声子光 谱图。



由图 1 可知,在上述计算参数下得到的声子光 谱图在负坐标处无数值,证明计算得到的两种比 例的氯化胆碱-草酸分子结构为无虚频的稳定结构。

1.2 氧化锌晶体优化方法

氧化锌稳定构型为六方纤锌矿,空间群为 P6₃mc,晶格参数为:a=b=3.2498 Å和 c=5.2066 Å^[12]。 运用 Materials Studio 软件下 Castep 模块进行计 算,计算时采用 BFGS 优化算法,利用超软赝势 (Ultrosoft) 描述离子实与价电子的相互作用,计算 精度选择 Fine,参与计算的原子轨道价电子为:Zn-3d¹⁰4s² O-2s²2p^{4[13]}。收敛标准参数如下:能量收敛 值为 1.0×10⁻⁵ eV/atom,原子间最大作用力为 0.05 eV/Å,最大内应力为 0.1 GPa,最大位移为 0.002 Å^[14]。通过对参数进行测试,得到 GGA(PW91) 交 换相关能、400 eV 截断能下氧化锌较优构型。图 2 为氧化锌较优构型下模拟得到的 XRD。



图 2 氧化锌的模拟 XRD Fig.2 XRD simulation of zinc oxide

由图 2 可以看出,在以上参数计算下得到的 氧化锌 XRD 模拟图谱与查阅资料得到的氧化锌 XRD 图谱吻合度较高,说明在以上参数下对氧化 锌进行模拟计算数据准确。

1.3 氧化锌表面模型优化与性质计算方法

在含锌尘泥浸出过程中, 药剂的吸附主要发

生在矿物表面。在破碎、研磨等加工步骤的过程 中,矿物在外力的作用下沿晶体内部键合较弱的 表面断裂,形成的表面能最低的稳定表面即为完 全解理面。因此,完全解理面是矿物与药剂发生 作用的表面^[15]。本研究通过运用 Castep 模块对氧 化锌各个表面的表面能进行计算,同时对计算得 到的完全解理面进行不同原子层数的表面能计 算,获得氧化锌完全解理面稳定构型。

表面能计算公式为:

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - \left(\frac{N_{slab}}{N_{bulk}}\right) E_{bulk}}{2A} \tag{1}$$

式中, *E_{slab}、 <i>E_{bulk}* 分别指矿物层晶模型和晶胞模型的总能量, eV; *N_{slab}* 是指层晶模型的原子总数, 个; *N_{bulk}* 为晶胞模型的原子总数, 个; *A* 为 层晶模型沿 Z 轴的面积, ×10⁻²⁰ m²; 2 是指层晶模型沿 Z 轴有 2 个表面。

1.4 相互作用计算方法

首先通过计算氯化胆碱-草酸和氧化锌前线分子轨道能量值预测相互作用原子,再应用 Forcite 模块对氯化胆碱-草酸和氧化锌相互作用模型进行 动力学模拟并计算相互作用能、径向分布函数。 力场选择 COMPASS II 力场,电荷分布为 Forcefield assigned,计算精度为 Fine,静电势以及范德华力 求和方式分别为 Ewald、Atom based。计算得到氯 化胆碱-草酸与氧化锌相互作用稳定构型^[16]。

1.5 纯矿物实验验证

浸出实验采用的氧化锌纯矿物粒度为 0.106~ 0.155 mm、纯度大于 99%。低共熔溶剂配制是将 氯化胆碱和草酸按照 1:1、1:2 摩尔比例混匀放在 烧杯中搅拌并放置于真空干燥箱中真空干燥,直 到固体全部溶解成均一透明溶液即为氯化胆碱-草 酸。将制备好的低共熔溶剂密闭保存在真空干燥 箱中,每次取 5.00 g氧化锌单矿物进行浸出实 验。在浸出温度、浸出时间、液固比一定的条件 下对氧化锌进行浸出实验,通过对比浸出率来验 证分子模拟的准确性。

2 计算结果与讨论

2.1 氯化胆碱-草酸结构与性质分析

2.1.1 氯化胆碱-草酸分子结构

由图 3 可知氯化胆碱与草酸以分子间氢键相结合, Cl、C=O 中的 O 为主要氢键受体。其中氯

化胆碱中的 Cl 与草酸中羟基形成的氢键键长较 短,键能较大,稳定性更高。由于 ChCl-2OA 多一 个草酸分子,故形成的分子间氢键比 ChCl-OA 多。



图 3 两种比例氯化胆碱-草酸分子结构 Fig.3 Molecular structure of choline chloride and oxalic acid in two proportions

2.1.2 氯化胆碱-草酸性质分析

(1) 结合能

在两种物质相互作用过程中,分子的速度由 快变慢,最终停止,两种物质相结合。由于分子 速度的降低而释放出来的能量被称为结合能,结 合能能数值越小,证明结合越稳定。形成氯化胆 碱-草酸过程中结合能均为负值,表明在氯化胆碱 与草酸相互作用过程中自发反应。不同比例的氯 化胆碱-草酸相互作用的结合能分别为-4.7001和 -7.032 1Eint, ChCl-2OA 结合能数值比 ChCl-OA 更负,表明氯化胆碱与两个草酸分子结合形成的 低共熔溶剂更加稳定。同时说明分子间氢键对低 共熔溶剂的稳定性起到至关重要作用。

(2) 氯化胆碱-草酸电荷布居

为了更加清晰地认识氯化胆碱-草酸形成过程 中电子转移情况,对氯化胆碱-草酸低共熔溶剂进 行电荷布居计算,表1所示为形成氯化胆碱-草酸 1:1、1:2团簇模型的过程中电子得失情况。

表1 两种比例氯化胆碱-草酸电荷布居/e

Table 1	Charge distribution of choline chloride and oxalic
	acid in two proportions

	I I	
	ChCl-OA	ChCl-2OA
Ch^+	+0.728	+0.752
Cl	-0.569	-0.564
OA	-0.159	-0.188

其中+代表得到电子,-代表失去电子

由表1可以看出,在氯化胆碱-草酸形成过程 中,ChCl得到电子,OA失去电子,得失电子量 相同。在与外界物质发生反应过程中,Cl、OA更 容易得到电子,Ch⁺更容易失去电子。通过对比两 种比例氯化胆碱-草酸得失电子情况可以看出, ChCl-2OA 之间电子转移量较大,主要原因为 ChCl-2OA 中形成的氢键数量较多,更多的电子发生转移。

2.2 氧化锌结构与性质分析

2.2.1 氧化锌结构优化

表 2 为氧化锌常见解理面表面能计算结果, 表 3 为完全解理面个原子层数表面能计算结果。 由表 2 可知,ZnO(001)面表面能为所有常见表面 能中数值最小的表面,根据完全解理面的定义可 知 ZnO(001)面为氧化锌完全解理面,也就是与药 剂发生相互作用表面。通过表面能计算得到的氧 化锌的完全解理面与之前报道的实验结果一致, 证明了通过表面能计算得到的完全解理面的可靠 性^[17]。由表 3 可知在原子层数为4以后表面能数 值几乎不再增加保持相对稳定状态,在考虑计算 精度以及收敛速度的情况下选择原子层数为4层 进行模型搭建与计算。

表 2 氧化锌常见解理面表面能/(J/m²) Table 2 Common surface energy of metal oxides

单矿物	001	011	111	101	110
ZnO	0.8177	3.9275	3.9271	2.0852	2.4053

表 3 原子层数对表面能的影响

Table 5	mnue	lice of atomic la	yer number of	ii sui lace energy
完全解	理面	原子层数	原子数	表面能J/m ²
		2	8	1.5438
		3	12	1.5908
ZnO(0		4	16	1.6079
	001)	5	20	1.6088
		6	24	1.6093

2.2.2 氧化锌性质分析

计算得到的氧化锌电荷布居见表 4,由表 4 可 知 O 优化前 2s 轨道带有 2 个电荷,优化之后电荷 数减少为 1.86 个电荷。2p 轨道优化之前为 4 个电 荷,优化完之后增加为 4.97 个电荷。在这个过程 中 O 得到 0.83 个电荷。Zn 在优化前 4s 轨道带有 两个电子,优化完之后减少到 0.48 个电子,4p 轨 道优化前不带电子,而优化之后带有 0.72 电子。4 d

表 4	氢化锌各原子电荷布居	

Table 4 Atomic charge population of zinc oxide					
原子	各轨道布居数			凶 粉	由艺粉
	s轨道	p轨道	d轨道	忠致	电恒剱
0	1.86	4.97	-	6.82	-0.83
Zn	0.48	0.72	9.97	11.18	0.83

轨道优化之前带有 10 电子,而优化完之后电子数 降为 9.97 个。在这个过程中 Zn 失去 0.83 个电子。 总的来说,氧化锌中氧原子更容易得电子,锌原 子更容易失电子。

2.3 氯化胆碱-草酸与氧化锌相互作用分析

2.3.1 前线分子轨道预测

根据前线分子轨道理论,参加反应的两种物 质的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LU-MO)能量越接近,越容易发生反应。通过计算 ΔE获得具体数值,其中 ΔE=|LUMO−HOMO|, ΔE越小,越容易发生HOMO→LUMO的电子转移, 相互作用越强,获得的产物越稳定^[18]。表 5 为两 种比例氯化胆碱-草酸和氧化锌前线分子轨道能量。

表 5 两种比例氯化胆碱-草酸和氧化锌前线 分子轨道能量

Table 5 Frontier molecular orbital energy of choline chloride oxalic acid and zinc oxide in two proportions

			~ ~	
	HOMO	LUMO	$\triangle E_1$	$\triangle E_2$
ChCl-OA	-0.2023	-0.0679	0.1734	0.0941
ChCl-2OA	-0.2118	-0.1154	0.1897	0.0771
ZnO	-0.1625	-0.0221		

其中 ΔE_1 =|HOMO_{DES}-LUMO_{ZnO}|、 ΔE_2 =|HOMO_{ZnO}-LUMO_{DES}|

由表 5 前线分子轨道计算结果可知,两种不同比例氯化胆碱-草酸与氧化锌前线分子轨道值中 $\triangle E_2 < \Delta E_1$,表明在氯化胆碱-草酸和氧化锌相互作 用过程中氧化锌失去电子,氯化胆碱-草酸得到电 子。前面对氯化胆碱-草酸和氧化锌电荷布居分析 得到,在氯化胆碱-草酸中容易得电子基团为 Cl、 OA,氧化锌中的容易失电子基团为 Zn。说明在两 者相互作用主要发生在 Cl、OA 以及 Zn。通过对 比 $\triangle E_2$ 数值发现 ChCl-2OA 与氧化锌分子轨道能 量数值较小,说明氧化锌更容易与 ChCl-2OA 相结 合。通过前线分子轨道计算结果只是在数据上进 行预测,预测结果准确性还需要通过相互作用能 以及径向分布函数去验证。

2.3.2 相互作用分析

(1) 相互作用模型

通过图 4 初始构型将氯化胆碱-草酸分子放在 氧化锌上表面进行动力学优化计算得到图 5 稳定 构型,由图 5 可知,氯化胆碱-草酸分子结构中的 分子间氢键发生分解,作用在氧化锌上下表面。 其中氯化胆碱中的 Cl 以及草酸分子分布在锌原子 突出表面,而胆碱阳离子作用在氧原子突出表面 并与之形成氢键。



图 4 两种比例氯化胆碱-草酸与 ZnO(001) 面初始构型 Fig.4 Initial configurations of two proportional choline chlorine-oxalic acid and ZnO(001) surfaces

图 5 两种比例氯化胆碱-草酸与氧化锌稳定构型 Fig.5 Stable configurations of two proportional choline chlorine-oxalic acid and zinc oxide

(2) 相互作用能

相互作用能的计算公式为: $\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B$, 其中: ΔE 为吸附模型相互作用能; E_{AB} 、 E_A 、 E_B 分别为吸附模型总能量、低共熔溶剂的能量、 ZnO(001) 面的能量。相互作用数值越小,吸附能 越低,则吸附越稳定^[19]。由表 6 可知,两种氯化 胆碱-草酸与氧化锌形成的相互作用数值为负,则 说明体系能够发生自发反应。其中 ChCl-2OA 与 ZnO 相互作用数值较小,吸附能较低,吸附稳 定。这与前线分子轨道数据结果一致。

表 6 两种比例氯化胆碱-草酸与氧化锌相互作用能/Ha Table 6 Interaction energy between choline chlorine-oxalic acid and zinc oxide in two proportions

uela una zine onide in two proportions				
低共熔溶剂	E _A	E _B	E _{AB}	$\triangle E$
ChCl-OA	101.246 0	-448 581.587 2	-449 217.227 4	-736.8862
ChCl-2OA	130.985 6	-448 581.587 2	-449 267.815 8	-817.214 2

(3) 径向分布函数

径向分布函数 RDF (Radial Distribution Function) 是用来分析两种物质间相互作用强弱的物理 量,其中在 3.5 以内的峰主要表示物质间存在化学 键或者氢键作用,大于 3.5 则主要表示为库伦力或 范德华力^[20]。为继续研究氯化胆碱-草酸与氧化锌 相互作用机理,对形成的稳定构型进行径向分布 计算,得到图 6 两种比例氯化胆碱-草酸与氧化锌 径向分布图。

由图 6 可知, ChCl中的 Cl以及草酸中 C=O 中的 O 与 ZnO 表面的 Zn 之间形成化学键, Ch⁺与 ZnO 表面 O 形成 C-H…O 氢键。对比初始峰位置 以及峰值强度可以发现,两种比例的氯化胆碱-草 酸中形成的 Cl-Zn 化学键以及胆碱阳离子与氧化锌 表面的 O 形成的氢键强度相当,这是因为 ChCl-OA、ChCl-2OA 中 Cl含量相同,而形成的 O-Zn 确是因为 ChCl-2OA 忙 ChCl-OA 多了一个 C=O 导 致 ChCl-2OA 强度较大。通过径向分布函数可以看 出在氯化胆碱-草酸与氧化锌相互作用过程中主要 是以化学吸附为主,物理吸附为辅。其中形成的 Cl-Zn 贡献较大。径向分布函数分析结果与前线分 子轨道预测结果一致,从而证明前线分子轨道计 算结果的准确性。

2.4 纯矿物浸出实验

通过两种比例氯化胆碱-草酸浸出氧化锌纯矿 物实验来验证模拟结果的准确性,图7是在前期 实验探索基础上得到的浸出温度70℃、液固比 10:1、搅拌转速为400 r/min的浸出条件下不同浸 出时间氧化锌的浸出率,其中所有浸出率计算结 果均在2%误差之内。

由图 7 可得,随着时间的增加,两种比例氯 化胆碱-草酸对氧化锌的浸出率逐渐升高,其中 ChCl-2OA 在浸出时间为 80 min 之后几乎达到完 全浸出的效果,在浸出时间 100 min 时氧化锌的浸 出率为 99.31。通过对比两种比例对氧化锌的浸出 率可以看出,ChCl-2OA 对氧化锌的浸出效果远远 好于 ChCl-OA,ChCl-2OA 对氧化锌浸出 40 min 的浸出率与 ChCl-OA 浸出氧化锌 80 min 的浸出率 相当,说明氯化胆碱-草酸中草酸对氧化锌浸出的 影响较大,同时也验证了利用分子模拟氯化胆碱-草酸相互作用机理的准确性。

3 结 论

不同比例氯化胆碱-草酸与氧化锌径向分布 图 6 Fig.6 Radial distribution of choline chlorine-oxalic acid and zinc oxide in different proportions

不同浸出时间氧化锌浸出率 图 7 Fig.7 Leaching rate of zinc oxide at different leaching time

重分子间氢键,其中Cl、O为主要氢键受体。由 于 ChCl-2OA 多一个草酸分子,故形成的分子间氢 键比 ChCl-OA 多,分子间氢键对于低共熔溶剂的 稳定性起到重要作用。在氯化胆碱-草酸形成过程中, 氯化胆碱中的 Ch⁺得到电子, Cl⁻失去电子。Chcl-2OA 之间电子转移量较大是因为形成的氢键数量较多。

(2) ZnO(001) 面为氧化锌完全解理面, ZnO(001) 上下表面突出原子分别为锌原子和氧原子。氧化 锌在与外界发生反应过程中氧原子容易得电子, 锌原子容易失去电子。

(3) 在氯化胆碱-草酸和氧化锌相互作用过程中 氧化锌失去电子,氯化胆碱-草酸得到电子。通过 对比相互作用能数值得出氧化锌更容易与 Chcl-2OA 相结合。径向分布函数表明氯化胆碱-草酸在 与氧化锌相互作用过程中主要以化学吸附为主, 物理吸附为辅。化学吸附形成的 Cl-Zn 比 O-Zn 贡 献较大。胆碱阳离子与氧化锌表面的氧原子形成 氢键为物理吸附。

(4) 通过实验验证可得, ChCl-2OA 对氧化锌 的浸出效果远好于 ChCl-OA, 其中草酸对氧化锌 浸出的影响较大,验证了利用量子力学手段模拟 氯化胆碱-草酸与氧化锌相互作用机理的准确性。

参考文献:

[1] 申亚芳, 张馨圆, 王乐, 等. 氧化锌矿处理方法现状[J]. 矿 产综合利用, 2020(2):23-28.

SHEN Y F, ZHANG X Y, WANG L, et al. Preparation of zinc and its compounds from zinc oxide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):23-28.

[2] 马爱元,郑雪梅,李松,等.含锌钢铁冶金渣尘处理技术 现状[J]. 矿产综合利用, 2020(4): 1-7.

MA A Y, ZHENG X M, LI S, et al. Present situation of zinc

metallurgical slags and dusts treatment technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4): 1-7.

[3] 牛福生, 倪文, 张晋霞, 等. 中国钢铁冶金尘泥资源化利用 现状及发展方向[J]. 钢铁, 2016, 51(8):1-5+10.

NIU F S, NI W, ZHANG J X, et al. Current situation and development direction of resource utilization of metallurgical dust sludge of iron and steel in China[J]. Steel, 2016, 51(8):1-5+10.

[4] 谢泽强, 郭宇峰, 陈凤, 等. 钢铁厂含锌粉尘综合利用现状 及展望[J]. 烧结球团, 2016, 41(5):53-56+61.

XIE Z Q, GUO Y F, CHEN F, et al. Current status and prospects of comprehensive utilization of zinc-containing dust in steel plants[J]. Sintered Pellets, 2016, 41(5):53-56+61.

[5] 信晓飞, 张晋霞, 冯洪均. 响应曲面法优化含锌尘泥选择 性浸出工艺[J]. 矿产综合利用, 2021(2):146-151.

XIN X F, ZHANG J X, FENG H J. Optimization of selective leaching technology from zinc-bearing dust using response surface methodology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):146-151.

[6] Wu Zhaojin, Huang Wei, Cui Keke, et al. Sustainable synthesis of metals-doped ZnO nanoparticles from zinc-bearing dust for photodegradation of phenol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278(8):91-99.

[7] 张晋霞, 冯洪均, 王龙, 等. 含锌冶金尘泥氨浸溶蚀实验研 究[J]. 矿产综合利用, 2021(1):124-129.

ZHANG J X, FENG H J, WANG L, et al. Study on treating zinc-bearing dust by Ammonia leaching process[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):124-129.

[8] 王英磊, 陈鹏月, 游咸丰, 等. 低共熔溶剂氯化胆碱-草酸 催化合成乙酰水杨酸 [J]. 科学技术与工程, 2018, 18(25):212-215.

WANG Y L, CHEN P Y, YOU X F, et al. Low eutectic solvent choline chloride-oxalic acid catalyzed synthesis of acetylsalicylic acid[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(25):212-215.

[9] 毛春峰, 赵荣祥, 李秀萍. 氯化胆碱/草酸低共熔溶剂高效 脱除模拟油中硫[J]. 化学工程, 2017, 45(5):6-10.

MAO C F, ZHAO R X, LI X P. Efficient removal of sulfur from simulated oil with choline chloride/oxalic acid low eutectic solvent[J]. Chemical Engineering, 2017, 45(5):6-10.

[10] 许涛, 廖美婷, 衷水平, 等. 紫金山黄铁矿的第一性原理 和前线轨道理论分析[J]. 黄金科学技术, 2015, 23(4):57-62.

XU T, LIAO M T, ZHONG S P, et al. First principles and

frontline orbital theory analysis of Zijinshan Pyrite[J]. Gold Science and Technology, 2015, 23(4):57-62.

[11] 王邸博, 陈达畅, 皮守苗, 等. 基于密度泛函理论的 SF_6分解组分在 ZnO(001) 吸附及传感性能研究[J]. 电工 技术学报, 2020, 35(7):1592-1602.

WANG D B, CHEN D C, PI S M, et al. Study on the adsorption and sensing performance of SF_6 decomposition components in ZnO(001) based on density flooding theory[J]. Journal of Electrotechnology, 2020, 35(7):1592-1602.

[12] 刘亚明, 戴宪起, 姚树文, 等. Sn 对 O 在 ZnO(001) 面上 吸附影响的第一原理研究 [J]. 郑州大学学报 (理学版), 2008(1):76-79.

LIU Y M, DAI X Q, YAO S W, et al. First-principles study of the effect of Sn on O adsorption on the ZnO(001) surface[J]. Journal of Zhengzhou University (Science Edition), 2008(1):76-79.

[13] 李玉琼, 陈建华, 陈晔, 等. 黄铁矿 (100) 表面性质的密度 泛函理论计算及其对浮选的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4):919-926.

LI Y Q, CHEN J H, CHEN Y, et al. Density flood theory calculation of surface properties of pyrite(100) and its effect on flotation[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(4):919-926.

[14] 王根,李新梅.第一性原理计算 Cu、Co含量对 CoCuFeNi系高熵合金的影响[J].功能材料,2020,51(3): 3189-3195.

WANG G , LI X M. Calculation of the effect of Cu and Co content on the CoCuFeNi system of high-entropy alloys by first-nature principle[J]. Functional Materials, 2020, 51(3): 3189-3195.

[15] GaoZ, SunW, HuY. Mineral cleavage nature and surface energy: Anisotropic surface broken bonds consideration[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9):2930-2937.

[16] 徐尧. 白云母浮选体系的分子动力学模拟研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.

XU Y. Molecular dynamics simulation study of white mica flotation system[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.

[17] Agrawal Ravi, Peng Bei, Espinosa Horacio D. Experimental-computational investigation of ZnO nanowires strength and fracture[J]. Nano letters, 2009, 9(12):

[18] 何伟平, 黄菊, 王德堂, 等. 苯乙烯与苯酚反应的前线轨 道理论分析[J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34(2):231-237. HE W P, HUANG J, WANG D T, et al. Front-line orbital theory analysis of the reaction of styrene with phenol[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2017, 34(2):231-237.

[19] 张慧婷. 十二胺和油酸组合捕收剂在锂云母表面吸附的 分子动力学模拟[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.

ZHANG H T. Molecular dynamics simulation of adsorption of

combined dodecylamine and oleic acid trap on lithium mica surface[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Technology, 2017. [20] Fairushin I, Khrapak S A, Mokshin A. Direct evaluation of the physical characteristics of Yukawa fluids based on a simple approximation for the radial distribution function[J]. Results in Physics, 2020, 19(12): 103359.

Analysis of the Mechanism of Choline Chloride-oxalate Action on Zinc Oxide Leaching Based on First Principles

ZHANG Jinxia¹, YANG Chao¹, GAO Shuling², NIU Fusheng¹, HE Shengtao¹, ZHENG Weidong¹ (1.College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2.School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110089, Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. In order to explore the leaching mechanism of zinc oxide from zinc-containing dust by choline chloride and oxalic acid, the interaction of choline chloride and oxalic acid with 1:1 and 1:2 eutectic solvent on zinc oxide surface was simulated by means of quantum mechanics, and the simulation results were verified by experiments. The results show that the intermolecular hydrogen bond formed by choline chloride and oxalic acid plays an important role in the stability of eutectic solvent. Ch⁺ gains electrons, OA and Cl⁻ lose electrons. ZnO(001) surface is the complete cleavage surface of zinc oxide, oxygen and zinc atoms form tetrahedral structure, oxygen atom is easy to gain electrons and zinc atom is easy to lose electrons during the reaction with the outside world. The zinc oxide loses electrons during the interaction between cholinergic chloride-oxalic acid and zinc oxide, and cholinergic chloride-oxalic acid gains electrons. The interaction energy $\triangle E$ =-819.6896Ha between ChCl-2OA and ZnO is small, indicating that zinc oxide is more likely to react with ChCl-2OA. The radial distribution function shows that the chemical adsorption is the main factor in the interaction between choline chloride and oxalic acid and zinc oxide, and the physical adsorption is the secondary factor. The contribution of Cl-Zn formed by chemical adsorption is greater than that of O-Zn. Through the pure mineral test, it can be verified that ChCl-2OA has a better leaching effect on zinc oxide, which verifies the accuracy of molecular simulation of the interaction mechanism between choline chloride and oxalic acid and zinc oxide, and provides a theoretical basis for the leaching of zinc-containing dust with eutectic solvent.

Keywords: Metallurgical engineering; Choline chloride-oxalic acid; First principles; Charge population; Interaction energy; Radial distribution