

胆碱类低共熔溶剂与氧化锌吸附分子动力学模拟

张晋霞¹, 杨超¹, 高淑玲², 牛福生¹, 信晓飞³

(1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北 唐山 063009; 2. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 3. 河北省地矿局第二地质大队, 河北 唐山 063000)

摘要:这是一篇冶金工程领域的论文。为了更好实现含锌尘泥中氧化锌的浸出, 采用基于密度泛函理论的 Materials Studio 软件模拟优化氧化锌晶体结构以及三种胆碱类低共熔溶剂结构, 并对两者相互吸附模型进行计算。计算结果表明: ZnO(001) 面为完全解理面, 在费米能级附近最高占据态向左发生偏移, 且最高占据态的波峰增加, 峰值升高, 在最高占据态中 O 的 p 轨道以及 Zn 的 d 轨道活性较大, 为 ZnO(001) 面反应活性位点。对三种胆碱类低共熔溶剂优化发现氯化胆碱与三种不同氢键供体形成以氯原子为中心的多重分子间氢键。运用 Forcite 模块对低共熔溶剂与氧化锌吸附模型计算结果表明, 氧化锌与三种胆碱类低共熔溶剂相互作用强弱为 Chcl-MA>Chcl-Urea>Chcl-Eg。径向分布函数得出丙二酸使得氯化胆碱中的 Cl 更容易与 Zn 发生化学吸附, 三种氢键供体中与 Zn 形成化学键的氧原子官能团活泼性为 C=O、N-O、C-O, 由此说明丙二酸中的 C=O 使得 Chcl-MA 与 ZnO 结合更稳定。通过实验验证发现 Chcl-MA 在浸出温度为 70 °C、液固比为 10:1、浸出时间 1 h 条件下可将氧化锌单矿物几乎完全浸出, 浸出效果远远大于 Chcl-Urea、Chcl-Eg 两种药剂, 从而证明了分子模拟的准确性, 为胆碱类低共熔溶剂浸出含锌尘泥提供了理论指导。

关键词: 冶金工程; 低共熔溶剂; 氧化锌; 完全解理面; 相互作用能; 化学吸附

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.028

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 03-0179-08

引用格式: 张晋霞, 杨超, 高淑玲, 等. 胆碱类低共熔溶剂与氧化锌吸附分子动力学模拟[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 179-186.

ZHANG Jinxia, YANG Chao, GAO Shuling, et al. First principles calculation and analysis of adsorption of choline deep with zinc oxide[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 179-186.

锌是国民经济中重要金属材料, 随着多年的开采以及原生锌矿资源的质量变差, 我国锌对外依存度超过 35%, 在某种程度上对我国资源战略安全造成严重的影响^[1-3]。而在粗钢生产过程中会产生大量的含锌尘泥, 因此, 将含锌尘泥中的锌回收正在成为锌获取的重要途径^[4-6]。而含锌尘泥传统的处理都存在一定的缺陷, 其中湿法处理工艺中的酸浸处理存在耗酸量大且铁易进入浸出液, 导致后续除铁工艺复杂^[7-8]; 氨浸处理工艺又难以溶解铁酸锌, 存在浸出率低、氨挥发性大等问题^[9-10]。

将胆碱类低共熔溶剂作为新型溶剂引入湿法提锌技术领域对含锌尘泥进行浸出正在逐渐取代传统的处理工艺, 不过该工艺在分子水平上分析其相互作用机理的研究甚少。本研究运用 Materials Studio 软件模拟氧化锌单矿物晶体结构、完全解理面电子结构、低共熔溶剂结构以及低共熔溶剂与氧化锌完全解理面相互作用结构, 通过计算前线分子轨道、相互作用能、径向分布函数等研究其相互作用机理, 为低共熔溶剂浸出含锌尘泥提供理论基础。

收稿日期: 2022-07-13

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 (E2018209085); 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。

1 建模计算与实验方法

1.1 ZnO 模型搭建与计算

1.1.1 ZnO 晶胞参数优化

ZnO 稳定构型为六方纤锌矿结构，空间群为 $P6_3mc$ ，晶格常数为 $a=3.2495\text{ \AA}$ 和 $c=5.2069\text{ \AA}$ ，且 $c/a=1.602$ 。计算时采用 BFGS 算法，利用超软赝势 (Ultrasoft) 描述离子实与价电子的相互作用，参与计算的原子轨道价电子为： $Zn-3d^{10}4s^2$ $O-2s^22p^4$ 。收敛精度选择 Fine。对交换相关能、截断能进行测试，筛选出较优计算参数。

由表 1 可知，在各种交换相关能计算下氧化锌总能保持在 -4300 eV 左右，相差不大。采用 GGA(PW91) 交换相关能计算得到的带隙宽度为 0.719 eV 为所有交换相关能数值较小，而晶格常数误差为 $a=b=1.20\%$ 、 $c=1.63\%$ 相对较小，且误差在 2% 以内，故选择 GGA(PW91) 计算氧化锌晶胞。同时在截断能为 500 eV 时，氧化锌的晶胞参数误差 $a=b=1.14\%$ $c=1.75\%$ 为所有截断能中误差较小，带隙为 0.735 eV 、总能为 4299.95 eV 均与较佳参数相差不大，故计算氧化锌晶胞时选择的截断能为 500 eV 。

表 1 ZnO 交换相关能、截断能参数计算

Table 1 Calculation of exchange correlation energy and truncation energy parameters of ZnO							
		晶胞参数/ $\times 10^{-10}\text{m}$		晶胞参数误差/%		带隙/eV	总能/eV
		a	c	a	c		
交换相关能	LDA(CA-PZ)	3.191	5.158	1.78	0.922	0.794	-4300.24
	GGA(PBE)	3.289	5.309	1.23	1.98	0.733	-4294.54
	GGA(RPBE)	3.319	5.358	2.15	2.92	0.836	-4296.55
	GGA(PW91)	3.288	5.291	1.20	1.63	0.719	-4299.28
截断能	350	3.191	5.158	1.78	0.922	0.794	-4300.24
	400	3.289	5.309	1.23	1.98	0.733	-4294.54
	450	3.319	5.358	2.15	2.92	0.836	-4296.55
	500	3.287	5.298	1.14	1.75	0.735	-4299.95
	550	3.332	5.343	2.52	2.61	0.762	-4298.32

1.1.2 ZnO 完全解理面的计算与分析

在含锌尘泥浸出过程中，药剂吸附主要发生在矿物表面，矿物表面的性质决定了浸出效果好坏。为此，本论文将计算氧化锌各个表面的表面能，表面能越小，其表面越稳定，越容易成为药剂作用的表面^[11]。同时对完全解理面进行原子层数测试，筛选出合适的原子层数，得到收敛精度高，速度快的合理表面模型。同时计算了原胞和完全解理面的能带和态密度。

表面能计算公式为：

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

式中， E_{slab} 、 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， $\times 10^{-20}\text{ m}^2$ ； 2 是指层晶模型沿 Z 轴有 2 个表面。

表 2 为氧化锌常见表面的表面能，表 3 为完全解理面原子层数测试结果。由表 2 数据可知， $\text{ZnO}(001)$ 面表面能为 0.8177 J/m^2 ，相对于其他表面能量较低，表面稳定，故选取 $\text{ZnO}(001)$ 面为低

共熔溶剂作用表面。由表 3 可知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 氧化锌常见表面能/ (J/m^2)

Table 2 Common surface energy of zinc oxide					
晶面	001	011	111	101	110
表面能	0.8177	3.9275	3.9271	2.0852	2.4053

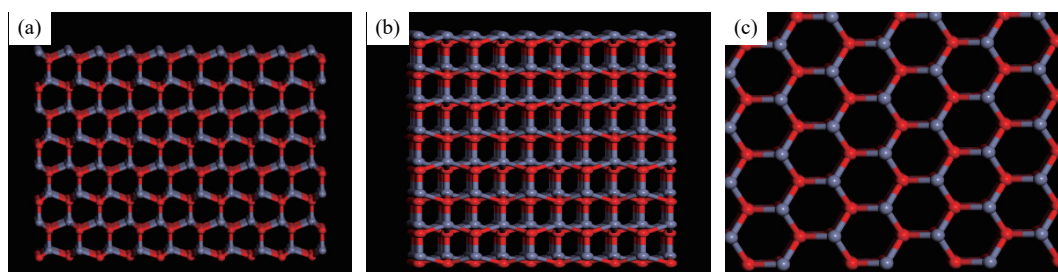
图 1 为计算得到的 $\text{ZnO}(001)$ 面四层 $6\times 6\times 1$ 优化模型，由图可以看出 $\text{ZnO}(001)$ 上表面中锌原子比氧原子的位置更突出，容易与外界物质发生作用，下表面与上表面位置相反。氧化锌中氧与锌原子形成四面体结构。由于氧化锌原子间间隙较大，导致了氧化锌的结构疏松，容易形成缺陷，呈现出 n 型半导体材料的性质。图 2、3 为氧化锌原胞和完全解理面的能带、态密度图对比图，由能带对比图可以看出氧化锌原胞的能隙宽度 0.752 eV ，属于半导体材料，根据带隙分类可知氧化锌为直接带隙，由于 $\text{ZnO}(001)$ 面中原子数目增多，导致能带密度较大，导带顶进入价带区域，仍然属于直接带隙。由态密度对比图可知，氧化锌总态密度共由三部分组成，第一部分为 $-20\sim -15\text{ eV}$

表3 原子层数对表面能的影响

完全解理面	原子层数	原子数	表面能/(J/m ²)
ZnO(001)	2	8	1.5438
	3	12	1.5908
	4	16	1.6079
	5	20	1.6088
	6	24	1.6093

之间，主要是O的s轨道贡献。第二部分在-7~

0 eV之间，主要由O的p轨道以及Zn的d轨道贡献，其中Zn的d轨道贡献较大。第三部分为1~35 eV之间，由O的P轨道以及Zn的p轨道组成，其中Zn的p轨道贡献较大。由态密度对比图可知，在费米能级附近的最高占据态向左发生偏移，且最高占据态的波峰增加，峰值升高，从而说明O的p轨道以及Zn的d轨道活性较大，为ZnO(001)面反应活性位点。



ZnO(001)面(a为正视图, b为侧视图, c为俯视图)

图1 氧化锌完全解理面优化构型

Fig.1 Optimal configuration of complete cleavage surface of zinc oxide

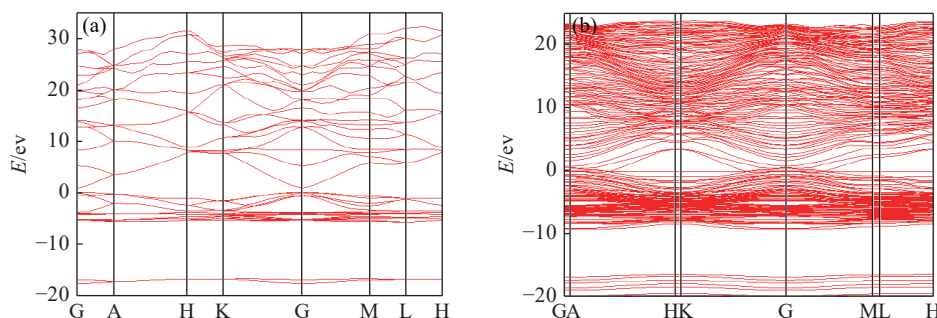


图2 氧化锌能带对比(a:原胞 b:完全解理面)

Fig.2 Band contrast diagram of zinc oxide

1.2 低共熔溶剂模型搭建与计算

本研究以氯化胆碱(Chcl)为氢键受体,乙二醇(Eg)、尿素(Urea)、丙二酸(MA)为氢键供体,模拟低共熔溶剂1:1的团簇模型。采用广义梯度近似(GGA)以及BLYP泛函,在计算精度为Fine的基础上选择DNP 4.4基组全电子核处理方式。优化得到三种胆碱类低共熔溶剂最稳定构型(图4),通过计算声子光谱(图5)发现低共熔溶剂横坐标为负的部分无数值,则证明为无虚频稳定结构。通过模拟得出(图4)氯化胆碱与三种不同氢键供体形成了以氯原子为中心的多重分子间氢键,对构型稳定起到重要作用。

1.3 单矿物浸出实验方法

实验所用氧化锌单矿物选自上海某制药厂,粒度为0.106~0.155 mm、纯度大于99%的分析纯

进行浸出实验,将氯化胆碱和乙二醇、尿素、丙二酸按照1:1摩尔比例混匀放在烧杯中搅拌放置于真空干燥箱中真空升温干燥,直到固体全部溶解成均一透明溶液即为Chcl-Eg、Chcl-Urea、Chcl-MA三种低共熔溶剂,将制备好的Chcl-Eg、Chcl-Urea、Chcl-MA密闭保存在真空干燥箱中,每次取5.0 g氧化锌单矿物进行浸出实验。分别在浸出温度、浸出时间、液固比的条件下对三种胆碱类低共熔溶剂浸出氧化锌进行实验,通过对比浸出率来验证分子模拟的准确性。

2 相互作用计算与分析

2.1 低共熔溶剂与氧化锌吸附模型搭建

应用Bulid Layers将计算得到的三种胆碱类低共熔溶剂团簇模型添加到ZnO(001)面建立相互作

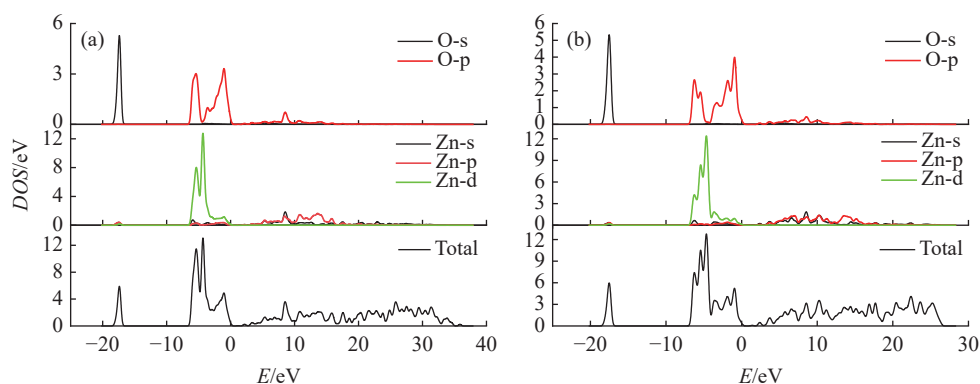


图3 氧化锌态密度对比 (a:原胞 b:完全解理面)

Fig.3 Zinc oxide state density contrast

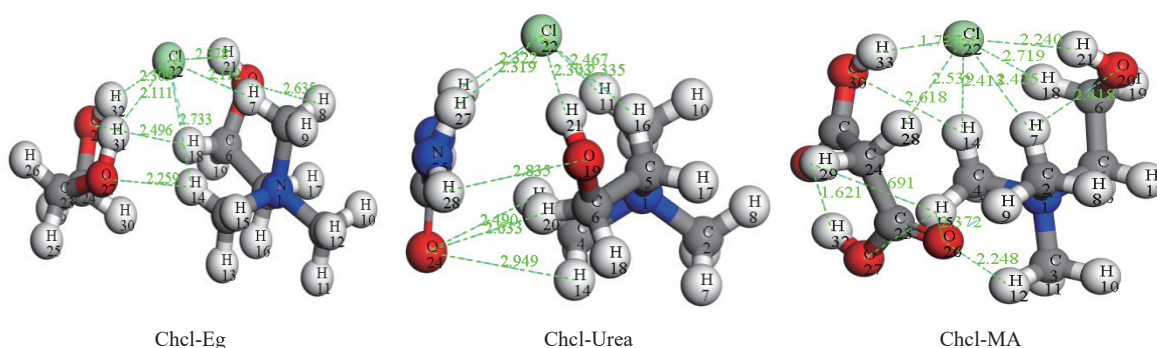


图4 胆碱类低共熔溶剂优化模型

Fig.4 Optimization model of choline deep eutectic solvents

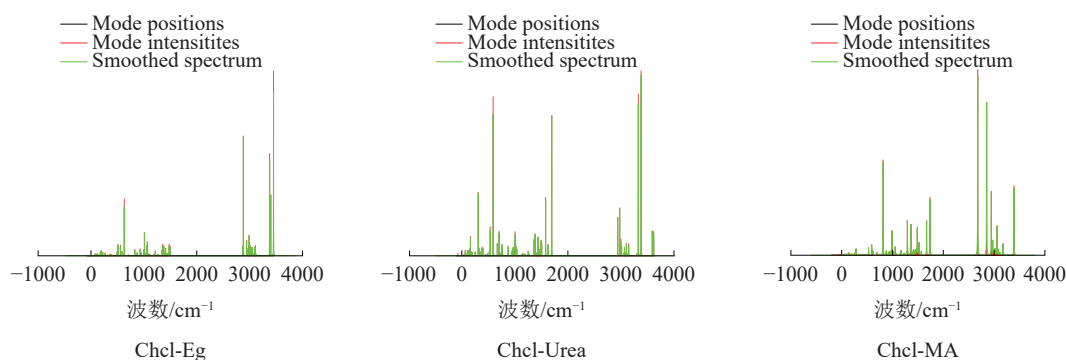


图5 胆碱类低共熔溶剂声子光谱

Fig.5 Phonon spectra of choline deep eutectic solvents

用模型,为减少周期性结构影响添加一定厚度的真空层,运用 Forcite 模块进行优化和动力学模拟并计算其前线分子轨道、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。建立得到的吸附模型见图 6,可以看出胆碱类低共熔溶剂中氢键发生分解,在氧化锌上下表面发生相互作用。

2.2 计算结果分析

2.2.1 前线分子轨道

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(LUMO)的能量越接近,越容易发生反应。通过计算 ΔE 获得具体数值,其中 $\Delta E = |\text{HOMO} - \text{LUMO}|$, ΔE 越小,越容易发生 HOMO→LUMO 的电子转移,相互作用越强^[12]。表 4 为在 Dmol3 模块计算得到的 ZnO(001)面与 Chcl-Eg、Chcl-Urea、Chcl-

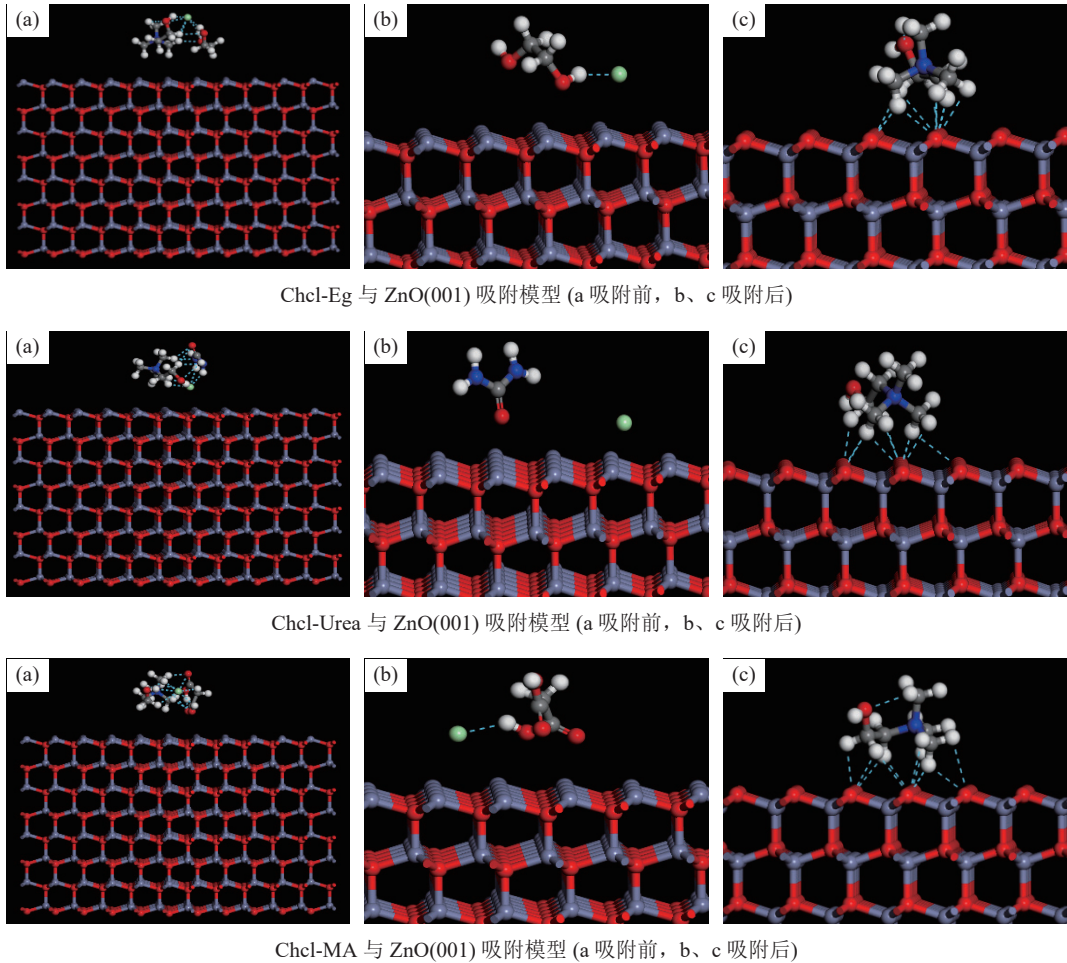


图6 低共熔溶剂与 ZnO(001) 吸附构型搭建

Fig.6 Adsorption configuration construction of deep eutectic solvents and ZnO(001)

MA 前线分子轨道能量以及 ΔE ，由表可知三种胆碱类低共熔溶剂与 ZnO(001) 面形成的 ΔE 由小到大分别为 Chcl-MA、Chcl-Urea、Chcl-Eg，电子转移方向均为胆碱类低共熔溶剂得到电子，氧化锌失去电子。

表4 前线分子轨道能量值/eV				
Table 4 Frontline molecular orbital energy				
	HOMO	LUMO	ΔE_1	ΔE_2
ZnO(001)	-0.1625	-0.0221		
Chcl-Eg	-0.1828	0.0342	0.1607	0.1283
Chcl-Urea	-0.1851	-0.7605	0.1630	0.09230
Chcl-MA	-0.2077	-0.1064	0.1856	0.0564

其中 $\Delta E_1=|HOMO_{DES}-LUMO_{ZnO(001)}|$ 、 $\Delta E_2=|HOMO_{ZnO(001)}-LUMO_{DES}|$

2.2.2 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^[13]。由表5计算得到的相互作用能大小可知，三种胆碱类低共熔溶剂与氧化锌形成的相互作用数值为负，则说明能够发生自发反应。其中 Chcl-MA 与 ZnO 相互作用最强，Chcl-Urea 次之，Chcl-Eg 最弱。这与前线分子轨道数据结果一致。

表5 低共熔溶剂与 ZnO(001) 面相互作用能 (Ha)				
Table 5 Interaction energy between deep eutectic solvents and ZnO(001) adsorption configuration				
	DES	ZnO(001)	Energy	ΔE
Chcl-Eg	92.2259	-253287.6632	-253366.6631	-171.2258
Chcl-Urea	-84.1064	-253287.6632	-253722.4735	-350.7039
Chcl-MA	-35.4970	-253287.6632	-254162.7930	-839.6328

2.2.3 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^[13]。

图 7 给出了三种胆碱类低共熔溶剂与 ZnO(001) 面相互作用过程中原子径向分布图, 由图可知 Chcl 中的 Cl 与 ZnO 表面的 Zn 之间形成化学键, CH^+ 与 ZnO 表面 O 形成 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 氢键, 三种不同的氢键供体中的 O 与 ZnO 中的 Zn 形成了化学键。对比初始峰位置以及峰值强度可以发现, 三种胆碱类低共熔溶剂中的 Cl 与 Zn 形成化学键的强弱关系为 $\text{Chcl-MA} > \text{Chcl-Urea} > \text{Chcl-Eg}$, 由此可知丙二酸使得氯化胆碱中的 Cl 变得更容易与 Zn 发生化学吸附。O 与 Zn 形成化学键的相互作用关系为 $\text{Chcl-MA} > \text{Chcl-Urea} > \text{Chcl-Eg}$, 说明三种氢键供体中官能团的活泼性为 C=O 、 N-O 、 C-O 。形成的氢键相互作用远小于化学吸附, 总的来说, 三种氢键供体对低共熔溶剂与氧化锌

吸附模型作用依次为 $\text{MA} > \text{Urea} > \text{Eg}$ 。通过模拟得出的 Chcl-MA 与 ZnO 相互作用效果较好, 为低共熔溶剂进一步浸出含锌污泥提供了理论指导。

2.3 实验结果分析

通过胆碱类低共熔溶剂浸出氧化锌实验来验证模拟结果的准确性, 得到图 8 三种不同浸出条件下氧化锌的浸出率。由图 8(a) 可知, 在浸出时间为 15 min、液固比为 10:1 条件下对比三种低共熔溶剂不同浸出温度对氧化锌的浸出率, Chcl-MA 对氧化锌的浸出率变化较大, 在 50 °C 时浸出率为 42.31%, 随着温度的升高, 在 90 °C 时对氧化锌的浸出率达到 92.82%。Chcl-Urea 在 50 °C 对氧化锌的浸出率为 10.59%, 在 90 °C 浸出率为 45.03%。而 Chcl-Eg 对氧化锌的浸出率随着温度的升高变化不大, 在 50 °C 时浸出率为 7.06%, 90 °C 浸出率为 19.07%。由图 8(b) 可知, 在浸出温度

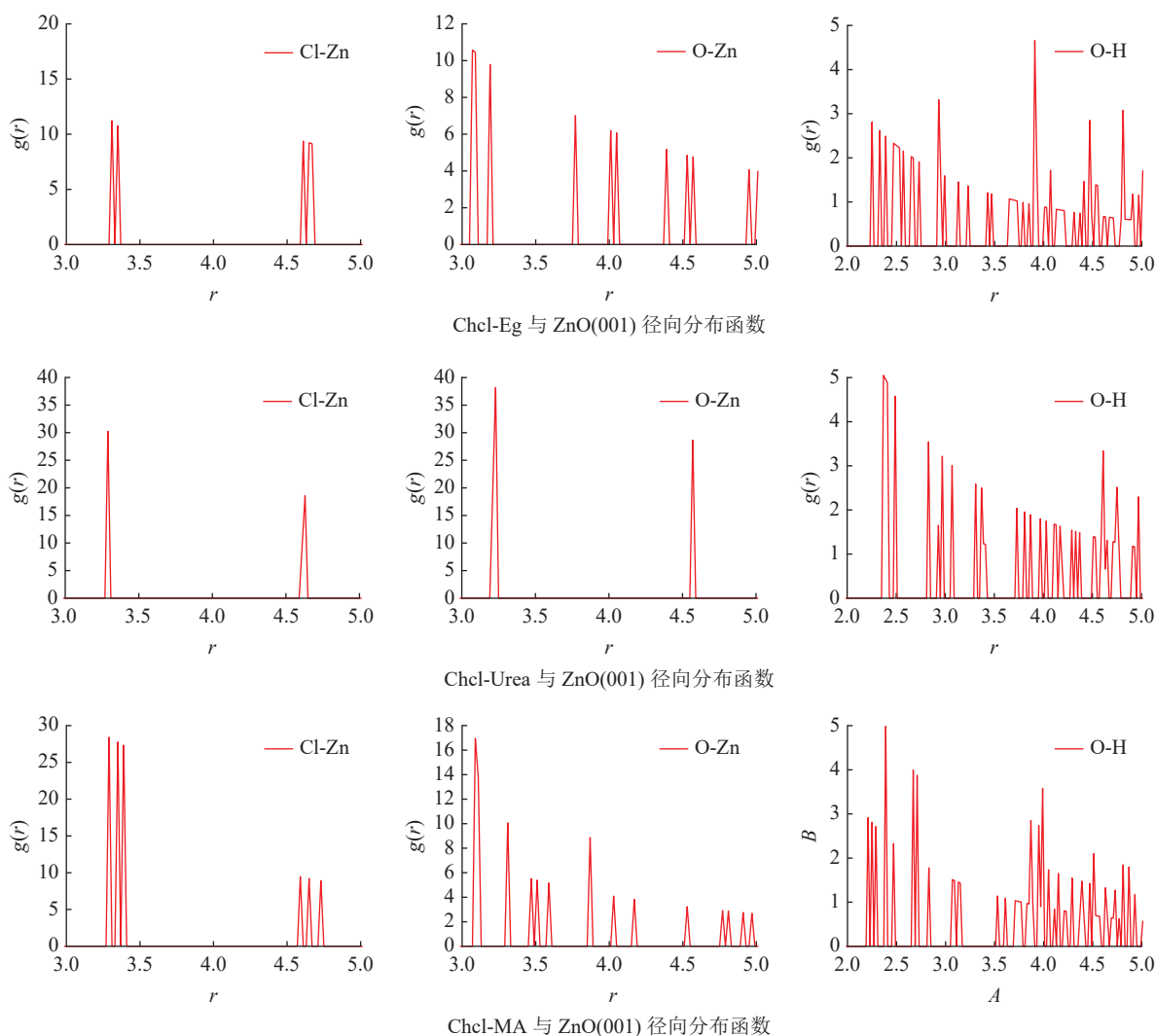


图 7 低共熔溶剂与 ZnO(001) 吸附模型径向分布

Fig.7 Radial distribution of deep eutectic solvents and ZnO(001) adsorption model

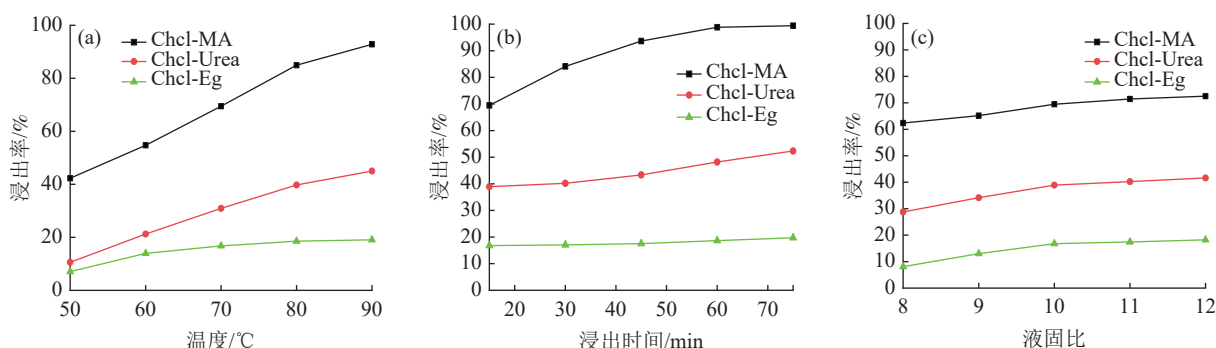


图8 不同浸出条件氧化锌的浸出率

Fig.8 Leaching rate of zinc oxide under different leaching conditions

为70℃、液固比为10:1条件下对比三种低共熔溶剂不同浸出时间对氧化锌的浸出率, Chcl-MA对氧化锌的浸出率较大,在浸出时间为1h之后几乎完全浸出,而Chcl-Urea在15~75 min对氧化锌的浸出率增加较小,在75 min的浸出率为52.31%。Chcl-Eg在15~75 min对氧化锌的浸出效果不明显,在75 min时对氧化锌的浸出率为19.72%。由图8(c)可知,在浸出温度为70℃、浸出时间为15min条件下对比三种低共熔溶剂不同液固比对氧化锌的浸出率, Chcl-MA在液固比为8~10之间浸出率有所增加,而在液固比为10以后对氧化锌的浸出效果变化不大。Chcl-Urea在液固比为8、9、10明显上升。Chcl-Eg在液固比8到10对氧化锌的浸出率增加,10以后浸出效果不明显。

3 结论

(1) 通过对氧化锌交换相关能、截断能参数计算得到氧化锌较优交换相关能为GGA(PW91)、截断能为500 eV, ZnO(001)为氧化锌完全解理面,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,通过对能带和态密度计算分析可知ZnO的能隙宽度为0.752 eV,属于半导体材料,ZnO(001)面能带密度较大,仍然属于直接带隙。ZnO(001)面最高占据态向左移动,O的p轨道以及Zn的d轨道活性较大,为ZnO(001)面反应活性位点,更容易与外界物质发生反应。

(2) 通过优化得到氯化胆碱与氢键供体以氢键的形式相结合,计算前线分子轨道得到胆碱类低共熔溶剂与氧化锌相互作用难易程度顺序为Chcl-MA>Chcl-Urea>Chcl-Eg,相互作用过程中胆碱类低共熔溶剂得到电子,氧化锌失去电子。

(3) 对三种吸附模型进行优化和动力学计算,从相互作用能计算结果可以看出,ZnO与Chcl-MA相互作用最强,Chcl-Urea次之,Chcl-Urea最弱,与前线分子轨道预测结果一致。氧化锌与胆碱类低共熔溶剂相互作用过程中Cl、O与Zn发生化学吸附,其中Cl与Zn形成的化学键更强,MA使得Cl与Zn化学吸附变得更强。Ch⁺与ZnO表面O形成氢键,三种氢键供体对矿药吸附模型作用依次为MA>Urea>Eg。

(4) 通过在三种浸出实验条件下对比可知,Chcl-MA在三种浸出实验条件下的浸出率都明显高于Chcl-Urea、Chcl-Eg的浸出率,浸出温度和浸出时间相对于液固比对浸出氧化锌的影响较大。同时Chcl-MA在浸出温度为70℃、液固比为10:1、浸出时间为1h条件下几乎将氧化锌完全浸出,从而证明了分子模拟的准确性,对胆碱类低共熔溶剂浸出含锌尘泥提供了理论指导价值。

参考文献:

- [1] Mehmet Kul, Kürşad Oskay, Mehmet ŞİMŞİR, et al. Optimization of selective leaching of Zn from electric arc furnace steelmaking dust using response surface methodology[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(8):2753-2762.
- [2] 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): 53-55, 61.
- XIE Z Q, GUO Y F, CHEN F, et al. Research status and prospect of comprehensive utilization of zinc-bearing dust in iron and steel plants[J]. *Sintering and Pelletizing*. 2016, 41(5): 53-55, 61.
- [3] 张晋霞, 牛福生, 徐之帅. 钢铁工业冶金含铁尘泥铁、碳、锌分选技术研究[J]. *矿山机械*, 2014, 42(6):97-102.
- ZHANG J X, NIU F S, XU Z S. Research on separation of iron, carbon and zinc in metallurgical dust slime from iron and steel industry[J]. *Mining machinery*, 2014, 42(6):97-102.

[4] 何环宇, 陈振红, 崔一芳, 等. 含锌冶金尘泥还原烟气沉积特性[J]. 钢铁, 2015, 50,(12):80-84.

HE H Y, CHEN Z H, CUI Y F, et al. Sediment of flus gas in direct reduction treated by zinc-bearing metallurgical dust[J]. Iron and steel, 2015, 50,(12):80-84.

[5] 王飞, 张建良, 毛瑞, 等. 含铁尘泥自还原团块固结机理及强度劣化[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(2):367-372.

WANG F, ZHANG J L, MAO R, et al. Bonding mechanism and strength deterioration of self-reducing briquettes made from iron-bearing dust and sludge[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2016, 47(2):367-372.

[6] 蒋武锋, 马腾飞, 郝素菊, 等. 利用钢渣余热还原含锌粉尘可行性的探讨[J]. 矿产综合利用, 2019(6):140-144.

JIANG W F, MA T F, HAO S J, et al. Discussion on feasibility of reducing zinc-containing dust by residual heat of steel slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):140-144.

[7] 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.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 马爱元, 郑雪梅, 李松, 等. 响应曲面优化 $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_3\text{AC-H}_2\text{O}$ 体系浸出冶金废渣提锌工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2021(1):186-192.

MA A Y, ZHENG X M, LI S, et al. Study on zinc extraction process of $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_3\text{AC-H}_2\text{O}$ system by response surface optimization[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):186-192.

[11] 谭鑫, 何发钰, 谢宇. 钨锰矿(010)表面电子结构及性质第一性原理计算[J]. 金属矿山, 2015(6):52-58.

TAN X, HE F Y, XIE Y. Structural and electronic properties of MnWO_4 (010) surface studied by first-principles calculation[J]. Metal Mine, 2015(6):52-58.

[12] Yang Z Q, Bai X H, Zheng W W, et al. Electronic properties of bare doped $(\text{TiO}_2)_3$ clusters: a density functional theory investigation[J]. Molecular Physics, 2015, 32(6):962-970.

[13] 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 collectors of dodecylamine and oleic acid on surface of lepidolite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.

First Principles Calculation and Analysis of Adsorption of Choline Deep with Zinc Oxide

ZHANG Jinxia¹, YANG Chao¹, GAO Shuling², NIU Fusheng¹, XIN Xiaofei³

(1.College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China; 2.School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 3.No.2 Geological Brigade of Hebei Geology and Mineral Exploration Bureau, Tangshan 063000, Hebei, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. In order to better realize the leaching of zinc oxide from zinc-containing dust, Materials Studio software based on density functional theory was used to simulate and optimize the crystal structure of zinc oxide and the structure of three kinds of choline deep eutectic solvents, and the mutual adsorption model of the two was calculated. The calculated results show that the $\text{ZnO}(001)$ plane is a complete cleavage plane, and the highest occupied state near the Fermi level shifts to the left, and the peak of the highest occupies state increases, and the p orbital of O and the d orbital of Zn are more active, which are the active sites of the $\text{ZnO}(001)$ plane. Optimization of three choline hyper eutectic solvent shows that choline chloride forms multiple intermolecular hydrogen bonds with three different hydrogen bond donors centered on chlorine atom. The adsorption model of deep eutectic solvents and zinc oxide was calculated using Forcite module. The results shows that the interaction strength of zinc oxide with three choline deep eutectic solvent is $\text{Chcl-MA} > \text{Chcl-Urea} > \text{Chcl-Eg}$. The radial distribution

(下转第 192 页)

Comprehensive Utilization Technology of Laterite Nickel Ore Residue

PAN Zhengxian¹, JIANG Jiaqi², CAO Xin¹, WEI Yanhong¹, HE Yazi¹

(1.Guangxi Academy of Environmental Protection, Nanning 530022, Guangxi, China; 2.Guangxi Liseke Resources Comprehensive Utilization Technology Co., Ltd., Nanning 530000, Guangxi, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. In order to effectively treat and resource utilize lateritic nickel slag, this study used lateritic nickel slags as raw materials and measured the pH value of leaching solution, metal leaching concentration, material unconfined compressive strength, dry shrinkage, elastic modulus, permeability coefficient and other indexes of the cementing material formed by cement solidification, and analyzed the feasibility of using it as backfill material for construction land or highway construction engineering materials. The results show that the cementitious material is made of waste slag (dry basis) 92%, PO42.5 cement 5%, bentonite 3%, PAC 0.5% and water, the pH value of leaching solution is about 8.45, the concentration of leaching metal ions is less than 0.1 mg/L, the unconfined compressive strength is 1.47 MPa, the modulus of elasticity is 1196 MPa, the permeability coefficient is 8.77×10^{-7} cm/s, and the dry shrinkage resistance is good. It can be used as backfill material for construction land or highway construction engineering. The raw soil cementitious material made of 92% raw soil (dry basis), 5% PO42.5 cement, 3% bentonite, 0.02% additional CHF and 5%~8% water has better dry shrinkage resistance. It can be used as the surface layer of large volume cementitious material to resist dry shrinkage cracks caused by long-term contact with dry air, protect the waste slag cementitious material in the lower layer and ensure the overall stability of cementitious materials. The above research provides a new way for the comprehensive utilization of laterite nickel slags, and lays a theoretical foundation for the research and engineering practice of waste slag as backfill materials or highway building materials.

Keywords: Ceramics and composites; Laterite nickel ore; Waste residue; Cement; Composite cementing material

////////////////////////////////////
(上接第 186 页)

function shows that malonic acid makes it easier for Cl in choline chloride to chemisorb with Zn. In the three kinds of hydrogen bond donors, the activity of oxygen atomic functional groups forming chemical bonds with Zn is C=O, N-O and C-O, indicating that C=O in malonic acid makes the combination of Chcl-MA and ZnO more stable. Results show that the leaching temperature of Chcl-MA is 70 °C and the liquid-solid ratio is 10:1. Under the condition of leaching time of 1 h for 60 min, single mineral zinc oxide can be almost completely leached, and the leaching effect is far greater than that of Chcl-Urea and Chcl-Eg, thus proving the accuracy of molecular simulation and providing theoretical guidance for the leaching of zinc-containing dust in choline deep eutectic solvent.

Keywords: Metallurgical engineering; Deep eutectic solvent; Zinc oxide; Complete cleavage plane; Interaction energy; Chemisorption