

# 基于密度泛函理论的铁含量对含铁闪锌矿浮选影响的研究

冯瑶<sup>1</sup>, 刘小妹<sup>2</sup>, 陈晔<sup>2</sup>, 谭泽凌<sup>2</sup>, 黄婧<sup>2</sup>

1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004;  
2. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004

中图分类号: TD91; TD952.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0015-06  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.003

**摘要** 采用密度泛函理论,研究了铁含量对闪锌矿(110)表面的表面弛豫、电子性质及铜活化的影响。研究表明,对于低铁含量的闪锌矿,闪锌矿(110)表面的锌原子和铁原子向表面内部的弛豫均变小,减小了空间位阻;电子态密度及能带结构表明,铁电子活性较强,且无自旋极化,即低铁有利于闪锌矿浮选。对于高铁含量的闪锌矿,其表面的铁原子向内部弛豫较大,增大了空间位阻;电子态密度及能带结构表明铁的活性不高,出现自旋极化,不利于浮选。而闪锌矿(110)表面上铁不易被铜替换,且铁的含量越多越不利于铜的替换。该研究从原子层面上解释了铁含量对闪锌矿(110)表面性质和铜活化的影响,为含铁闪锌矿的浮选提供理论指导。

**关键词** 含铁闪锌矿;浮选;密度泛函理论;表面结构;电子性质;药剂吸附

## 引言

闪锌矿是自然界中最常见的含锌矿物,是可工业利用的锌矿之一,含锌量高达67%。根据美国地质调查局(USGS)2021年公布的最新数据显示,全球范围内已经探明的锌资源储量19亿t,2020年全球锌金属总产量约为1200万t<sup>[1]</sup>,其中90%左右均来源于闪锌矿<sup>[2]</sup>。而中国作为锌金属消费大国,仅2018年锌消耗量就达647万t,占全球消费量的47.5%,供应缺口巨大<sup>[3]</sup>。为满足锌金属的需求,各国学者对于锌资源的开采、提纯进行了广泛研究<sup>[4-6]</sup>,而闪锌矿作为锌金属的主要来源,更具有研究价值<sup>[7]</sup>。

闪锌矿的主要化学成分是ZnS,属于硫化物矿物,相对分子质量为97,理论上纯闪锌矿的含Zn量为67.0%,含S量为33.0%,组成元素Zn、S的最外层电子排布式分别为 $3d^{10}4s^2$ 、 $3s^23p^4$ ,离子半径分别为0.51 Å(1 Å=0.1 nm)、1.80 Å,闪锌矿空间群为 $T_d^2 = F\bar{4}3m$ ,属立方(等轴)晶系<sup>[8]</sup>。一些杂质(如铁、镉、锗、

镓、铟、铅、铜、锡、铋等)会在闪锌矿形成过程中以类质同象或伴生的形式混入其中<sup>[9]</sup>。研究表明<sup>[10]</sup>,在分别含有铁、锰、钴、镍、铜、镓、锗、锡、铅9种替位晶格杂质的闪锌矿中,含铁闪锌矿具有最负的形成能,铁是最稳定存在于闪锌矿晶格中的杂质,铁在闪锌矿中的含量也由6%到12%不等,含铁量最高可达30%<sup>[11-12]</sup>。铁是以类质同象的形式进入闪锌矿晶格中,即铁替换锌形成含铁闪锌矿,化学式为 $[Zn_xFe_{(1-x)}]S$ ,属等轴晶系,具有离子-共价型化学键<sup>[13-15]</sup>。

浮选为闪锌矿常用的回收方法,闪锌矿中广泛存在的杂质在很大程度上会影响其可浮性。众所周知,闪锌矿可浮性较差,往往需要加入硫酸铜活化后才能用黄药捕收。有研究表明,闪锌矿中的镉、铜、铅和银杂质会提高闪锌矿的可浮性<sup>[16-20]</sup>,而铁杂质对闪锌矿可浮性的影响则存在一定争议。有学者认为,硫酸铜为闪锌矿的常用活化剂,但铁降低了铜的活性,因此影响了活化后闪锌矿的浮选效果<sup>[21]</sup>。也有学者认为,含铁闪锌矿表面的铁原子比锌原子活跃,有利于捕收剂

收稿日期:2022-2-23

基金项目:国家自然科学基金(NSFC 51864003)

作者简介:冯瑶(1996-),女,黑龙江哈尔滨人,博士研究生,主要从事矿物浮选量子化学、矿产资源综合利用等研究,E-mail:1127668102@qq.com。

通信作者:陈晔(1981-),女,湖南湘潭人,教授,博士生导师,主要从事浮选理论与工艺、矿物浮选量子化学、矿产资源综合利用等研究,E-mail:yechen@gxu.edu.cn。

分子在矿物表面的吸附。如 S. L. Harmer 等<sup>[22]</sup>认为,含铁量高的闪锌矿会由于表面氧化的增加导致表面缺陷变多,因此会吸附更多的铜离子,使闪锌矿更容易浮选。谢贤<sup>[23]</sup>采用四种药剂对不同铁含量的闪锌矿纯矿物进行浮选试验发现,回收率均为: 低铁闪锌矿 > 高铁闪锌矿 > 超高高铁闪锌矿。因此有必要进一步开展铁杂质对闪锌矿性质及浮选行为影响的研究。

本文采用密度泛函理论,从原子层面上分别研究了低铁和高铁闪锌矿的表面弛豫、电子态密度、能带结构等性质,同时考察了铁含量对闪锌矿铜活化的影响。研究结果可以对含铁闪锌矿的浮选实践提供理论指导。

## 1 计算模型及方法

闪锌矿的单胞、表面及掺杂均使用 Materials Studio 软件的 DMol3 模块进行<sup>[24]</sup>。计算中交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)下的 PW91 梯度修正函数<sup>[25]</sup>,采用 DND 基组,并考虑自旋极化。优化收敛标准如下: 能量收敛精度为  $2.0 \times 10^{-5}$  Ha, 原子间作用力为  $0.004 \text{ Ha}/\text{\AA}$ , 原子位移为  $0.005 \text{ \AA}$ ; SCF 收敛精度为  $1.0 \times 10^{-5}$  Ha, 所有原子计算选择全电子基组。

理想闪锌矿优化后的晶格常数为:  $a = b = c = 5.510 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 与实验值  $5.414 \text{ \AA}$  接近, 表明计算方法可靠。使用优化后的晶胞构建 8 层的闪锌矿(110)表面, 真空层为  $15 \text{ \AA}$ , 如图 1(a) 所示。

用一个铁原子替代理想闪锌矿(110)表面上的一个锌原子, 代表低铁闪锌矿表面, 用两个铁原子替代理想闪锌矿表面邻近的两个锌原子, 代表高铁含量的闪锌矿(110)表面, 替换能可根据公式(1)进行计算:

$$\Delta E_{sub} = E_{slab + X_{sit}}^{tot} + \mu_M - E_{slab}^{tot} - \mu_X \quad (1)$$

式中:  $E_{slab + X_{sit}}^{tot}$  和  $E_{slab}^{tot}$  分别表示闪锌矿表面有掺杂铁原子和没有掺杂铁原子时的总能量;  $\mu$  原子化学势为优化后的单位原子的总能量;  $\Delta E_{sub}$  为替换能,  $\Delta E_{sub}$  值越负, 说明替换反应越容易发生。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁含量对闪锌矿(110)表面弛豫的影响

图 1 表示的是四种闪锌矿表面, 其中图 1(a) 为未优化的理想闪锌矿(110)表面; 图 1(b) 为优化后的理想闪锌矿(110)表面; 图 1(c) 表示优化后的低铁含量的闪锌矿(110)表面; 图 1(d) 为优化后的高铁含量闪锌矿(110)表面。从图中可以看出, 优化后的表面不论是理想表面或是含铁表面均产生弛豫, 其中优化前锌原子的位置在优化后均有向下弛豫的趋势, 使此处的 Zn(Fe) 原子靠近其周围的三个硫原子组成的平面。已经有学者研究表明, 优化后的理想闪锌矿表面的 Zn 处于周围三个硫原子组成的平面中, 锌原子周围的硫原子在空间上遮蔽了锌原子, 所产生的位阻效应不利

于表面锌原子与黄药硫原子作用<sup>[4]</sup>。

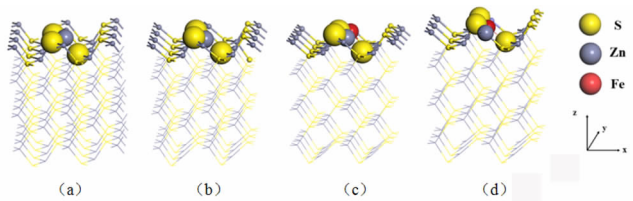


图 1 闪锌矿晶体示意图: (a) 优化前闪锌矿表面; (b) 理想闪锌矿表面; (c) 低铁闪锌矿表面; (d) 高铁闪锌矿表面

Fig. 1 Schematic diagram of sphalerite crystals: (a) Surface of sphalerite before optimization; (b) Surface of ideal sphalerite; (c) Surface of low-iron sphalerite; (d) Surface of high-iron sphalerite

在浮选过程中, 矿物表面金属原子与药剂分子反应首先要克服空间位阻的影响。因此分析矿物表面上各原子  $z$  方向弛豫显得尤为重要。优化后的理想闪锌矿及含铁闪锌矿表面原子弛豫结果如表 1 所示。由表 1 可知, 表面的 S、Zn 及 Fe 在  $x, y, z$  方向均有不同程度的弛豫, 对于理想闪锌矿, S 原子有明显的向表面外部的弛豫 ( $\Delta z > 0$ ), 而优化后的 Zn 向体相内部弛豫  $0.459 \text{ \AA}$ , 有较大的弛豫, 作为药剂的主要吸附位点, Zn 向体相内部弛豫不利于闪锌矿表面与药剂的作用; 对于低铁闪锌矿, 优化后的 S 同样有向表面外侧弛豫的倾向, 而 Zn 和 Fe 均有不同程度的向体相内部的弛豫, Zn 在低铁闪锌矿表面向体相内部弛豫  $0.457 \text{ \AA}$ , 弛豫程度小, Fe 则向体相内部弛豫  $0.246 \text{ \AA}$ , Zn 和 Fe 向体相内的弛豫均小于理想闪锌矿的 Zn ( $0.459 \text{ \AA}$ )。从空间位阻角度分析可知, 低铁闪锌矿比理想闪锌矿更容易与药剂作用, 且 Fe 是更容易与药剂发生作用的活性位点; 对于高铁闪锌矿, 同样 S 原子会向表面外侧弛豫, 而两个 Fe 原子向体相内部弛豫为  $0.512 \text{ \AA}$ , 向内弛豫程度高于理想闪锌矿 ( $0.459 \text{ \AA}$ ), 不利于与黄药的硫原子发生相互作用。

表 1 理想闪锌矿、低铁闪锌矿和高铁闪锌矿表面弛豫

Table 1 Atoms displacement of ideal sphalerite, low iron and high iron surface

矿物	原子	弛豫距离/ $\text{\AA}$		
		$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$
理想闪锌矿	S	-0.036	0.000	0.121
	Zn1	-0.317	0.000	-0.459
	Zn2	-0.317	0.000	-0.459
低铁闪锌矿	S	0.083	0.066	0.028
	Zn	-0.289	-0.018	-0.457
	Fe	-0.127	-0.001	-0.246
高铁闪锌矿	S	0.001	0.000	0.119
	Fe1	-0.345	-0.012	-0.512
	Fe2	-0.345	0.012	-0.512
	Zn	-0.293	0.000	-0.452

## 2.1 铁含量对闪锌矿(110)表面电子性质的影响

理想闪锌矿表面的硫原子和锌原子态密度如图 2 (a)所示。图中可以看出,闪锌矿表面三配位的硫原子的 2p 轨道在费米能级附近  $-4.6 \sim 0.3$  eV 处出现较大的峰值,而锌原费米能级附近较活跃的 3d 轨道在  $-7 \sim -5$  eV 有较大的峰,较硫活性弱。高铁闪锌矿表面和高铁闪锌矿表面的态密度如图 2(b)、(c)所示。高铁闪锌矿表面中最活跃的三配位铁,在费米能级附近  $-4 \sim 1.8$  eV 出现了较大的峰,而硫原子费米能级附近的 2p 轨道的峰出现在  $-6 \sim 0.5$  eV,锌的 3d 轨道则主要分布在  $-8 \sim -6$  eV 处,相较于理想闪锌矿,硫和

锌的态密度均向深能级处移动,表现更稳定。对于高铁闪锌矿,铁杂质也是闪锌矿表面最活跃的原子,在费米能级附近铁的 3d 轨道在  $-4 \sim 0$  eV 和  $0 \sim 1.8$  eV 处均出较大的峰,而硫的 2p 轨道的峰值出现在  $-6 \sim 0$  eV 处,锌的 3d 轨道的峰出现在  $-8.2 \sim -6.3$  eV 处,相较于理想闪锌矿,表面上三配位的硫原子和锌原子的态密度均向深能级移动,使硫和锌更加稳定。铁是含铁闪锌矿表面的活跃原子,对比高铁闪锌矿和高铁闪锌矿表面铁的态密度可知,高铁闪锌矿的铁在费米能级处有较大的态密度峰,说明铁的活性较强,而高铁闪锌矿的铁在费米能级处几乎没有态密度峰,说明铁的活性较差。

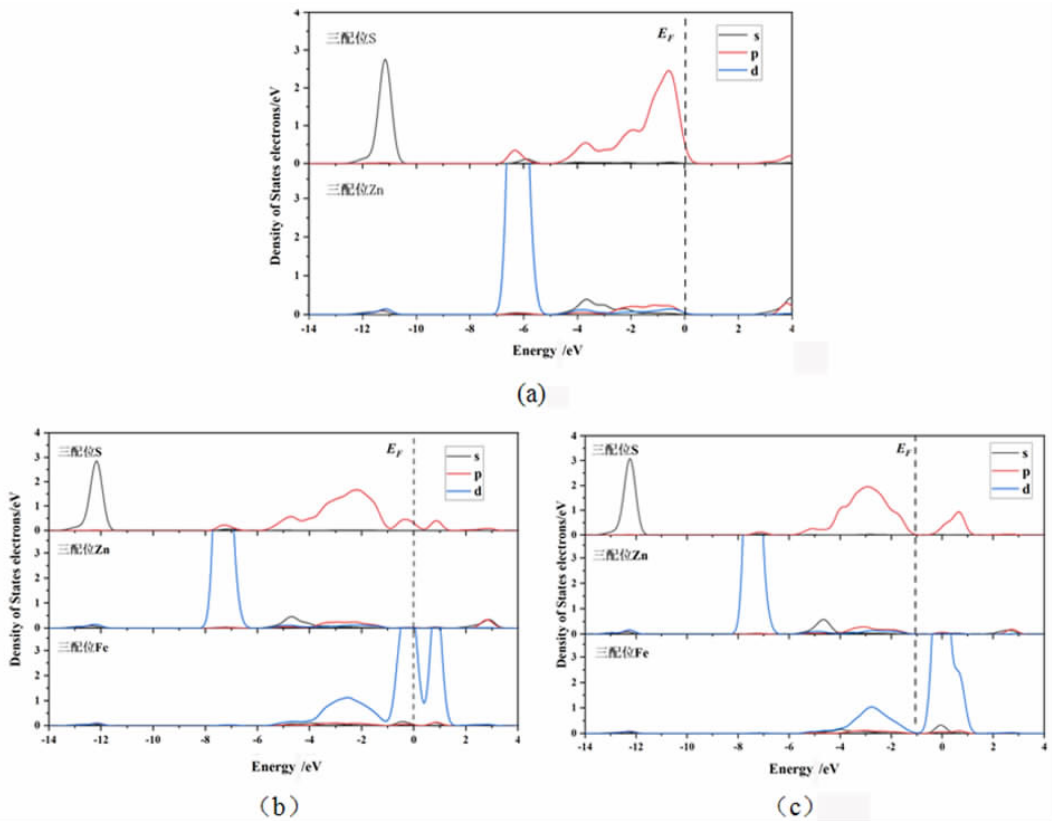


图 2 不同铁含量的闪锌矿表面态密度:(a)理想闪锌矿表面态密度 (b)低铁闪锌矿表面态密度 (c)高铁闪锌矿表面态密度  
**Fig. 2** The atomic partial density of states of the surface of iron - bearing sphalerite: (a) Ideal sphalerite, (b) low iron and (c) high iron

理想闪锌矿表面能带结构如图 3(a)所示,能量零点设在费米能级处( $E_f$ ),理想闪锌矿的带隙为 2.42 eV。从图中可以看出,理想闪锌矿表面的导带底和价带顶均位于高对称 G 点,说明理想闪锌矿是直接带隙 P 型半导体。Alpha 和 beta 两条能带结构图重叠,说明理想闪锌矿表面上自旋和下自旋值相等,即总的自旋值为 0。

低铁闪锌矿和高铁闪锌矿的能带分别如图 3(b)、(c)所示。图 3(b)可以看出,低铁闪锌矿表面带隙计算值为 0.80 eV,小于理想闪锌矿表面的带隙计算值

2.42 eV,说明铁杂质的存在使闪锌矿表面带隙减小,电化学活性增强。低铁闪锌矿表面 alpha 和 beta 两条能带结构图重叠,说明自旋值为 0。而图 3(c)可以看出,高铁闪锌矿表面带隙计算值为 0.49 eV,小于低铁闪锌矿表面的带隙计算值 0.80 eV,说明铁含量的增加减小了闪锌矿表面禁带宽度。高铁闪锌矿表面 alpha 和 beta 两条能带结构图不完全重叠,说明与低铁闪锌矿相比高铁闪锌矿表面自旋值增加,即铁含量的增加使闪锌矿表面由低自旋变成了高自旋。

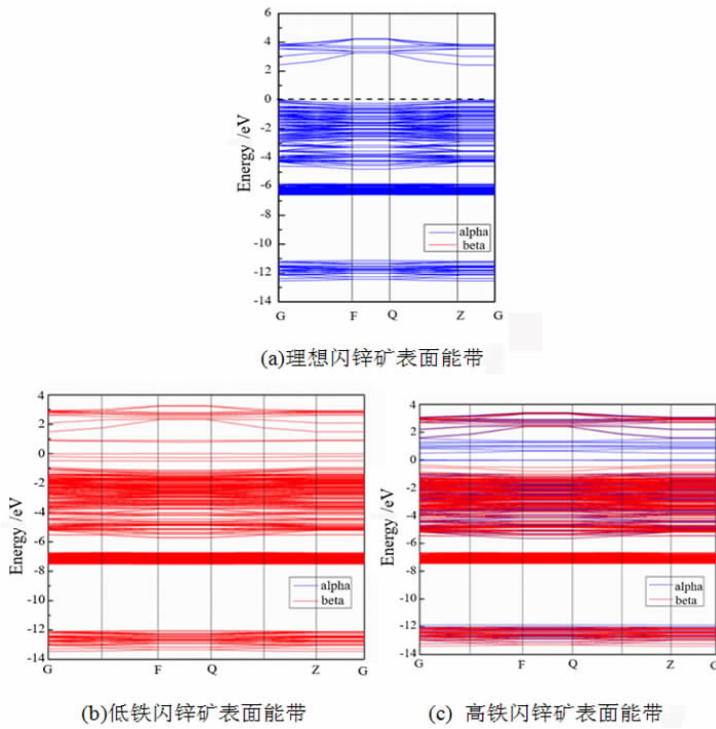


图3 不同含铁量的闪锌矿表面能带

Fig. 3 Band structure of iron-bearing sphalerite surface: (a) Ideal sphalerite, (b) low iron and (c) high iron

### 2.3 铁含量对闪锌矿表面铜活化的影响

由于闪锌矿的天然可浮性较差,通常状况下闪锌矿的浮选需要活化,一般选择  $\text{CuSO}_4$  进行活化。为研究铁含量对铜活化的影响,分别用一个和两个铁替换理想闪锌矿表面的锌原子,再用分别用一个和两个铜去替换上述的铁原子和理想闪锌矿表面的锌原子,通过公式(1)计算替换能,如表2所示。通过替换能分析铁含量对铜原子活化的影响。

表2 闪锌矿表面铜、铁的替换能  $\Delta E_{\text{sub}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

Table 2 Substitution energy of copper and iron atoms on the surface of sphalerite

替换原子	Cu 替换 Zn	Fe 替换 Zn	Cu 替换 Fe
1 个	-152.27	-188.8	36.53
2 个	-206.98	-520.99	314.01

替换能越负表明替换反应越容易发生,由表2可知,表面铜原子和铁原子替换表面一个锌原子和两个锌原子的替换能均为负值,说明铜原子和铁原子都可以替换闪锌矿表面的锌原子。单个铁原子和两个铁原子的替换能均分别小于单个铜原子和两个铜原子的替换能 ( $-188.8 \text{ kJ/mol} < -152.27 \text{ kJ/mol}$ ;  $-520.99 \text{ kJ/mol} < -206.98 \text{ kJ/mol}$ ),说明铁原子比铜原子更容易替换闪锌矿表面锌原子。而铜原子替换铁原子的替换能为正值,并且高铁闪锌矿表面铜替换铁的替换能更大,说明在含铁闪锌矿表面铜原子基本不能替换

铁原子;同时,由于铁原子的存在占据了铜的活化位点,因此铁原子含量越高,铜的活化位点就越少,即含铁量越高,闪锌矿的铜活化越难进行。

铜活化后的闪锌矿表面铜原子、锌原子和硫原子的态密度如图4所示。由图可知,铜活化的闪锌矿表面 Cu 3d 轨道在费米能级附近有较高的峰,Cu 3p 轨道费米能级处也有一个小峰,而 Zn 3d 轨道在小于 -5 eV 的深能级处,Zn 3p 轨道在 -3 ~ 0 eV 之间只有一个平缓的小峰,说明铜活化的闪锌矿表面铜原子比锌原子活跃。而与理想闪锌矿表面相比,铜活化后的闪锌矿表面硫原子态密度总体向深能级移动,锌原子的态密度也略微向深能级移动了一些。

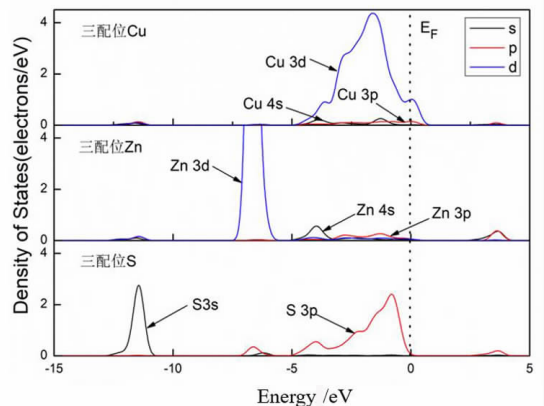


图4 铜活化闪锌矿表面原子态密度

Fig. 4 The atomic partial points density of states of the surface of copper-activated sphalerite

铜原子虽然不能替换铁闪锌矿中的铁原子,但铜活化后的闪锌矿表面锌原子和硫原子的态密度(如图4)与含铁闪锌矿表面的锌和硫的态密度(如图2)相比,铁和铜在费米能级附近都有较为活跃的态密度峰出现。与铜活化的闪锌矿表面相比,含铁闪锌矿表面的锌原子和硫原子向深能级有更大的偏移。这意味着,铁的存在会使闪锌矿(ZnS)表面的锌更惰性,从而不利于闪锌矿的浮选。

### 3 结论

通过密度泛函理论,计算分析了不同铁含量对闪锌矿表面性质及铜活化的影响,研究结果表明:

(1)理想、高铁和高铁闪锌矿(110)表面原子的弛豫分析表明,优化后的闪锌矿表面上的Zn和Fe均向体相内部弛豫,Fe的存在会使Zn向体相内部的弛豫变小。高铁闪锌矿的铁原子向体相内部的弛豫最大,与药剂吸附时需要克服的空间位阻也最大,高铁闪锌矿的铁原子向体相内部弛豫较小,减小空间位阻有利于与药剂发生作用。

(2)态密度结果表明,铁杂质的存在使表面锌原子电子向深能级移动,活性变弱,而铁是表面较活跃的原子;高铁闪锌矿的铁在费米能级处出现较大的峰,反应活性较强;高铁闪锌矿中铁原子在费米能级处没有态密度峰,反应活性较差。能带结构表明,高铁闪锌矿表面没有自旋极化现象,而高铁闪锌矿表面自旋值增加,不利于闪锌矿的浮选,同时,铁含量的增加使闪锌矿表面禁带宽度减小。

(3)铜不能置换含铁闪锌矿表面的铁原子,铁的存在会减少闪锌矿表面的活化位点,因此铁含量越高越不利于铜活化闪锌矿。

### 参考文献:

[1] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2021 [R]. Saint Louis: U. S. Geological Survey, 2021: 191.

[2] 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.

LIU J. Atomic configuration of sphalerite surface and theory of copper adsorption activated flotation [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.

[3] International Lead and Zinc Study Group (ILZSG). Lead and zinc new mine and smelter projects [Z]. 2019: 1-65.

[4] CHEN Y, LIU X M, CHEN J H. Steric hindrance effect on adsorption of xanthate on sphalerite surface: A DFT study[J]. Minerals Engineering, 2021, 165: 106834.

[5] 刘小妹, 陈晔, 冯瑶, 等. 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 X M, CHEN Y, FENG Y, et al. 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.

[6] 何名飞, 卜浩, 高玉德, 等. 铁闪锌矿中稀有金属铜的高效提取应用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(6): 102-106.

HE M F, BU H, GAO Y D, et al. Study on high efficiency extraction of

indium from marmatite [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(6): 102-106.

[7] 刘红召, 杨卉苒, 冯安生. 全球锌矿资源分布及开发利用[J]. 矿产保护与利用, 2017(01): 113-118.

LIU H Z, YANG H P, FENG A S. The Distribution and Utilization of Global Zinc Resource [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(01): 113-118.

[8] 曾爱花. 结晶学及矿物学实习教程[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2012.

ZENG A H. Crystallography and mineralogy internship course [M]. Beijing: China Atomic Energy Press, 2012.

[9] 叶霖, 高伟, 杨玉龙, 等. 云南澜沧老厂铅锌多金属矿床闪锌矿微量元素组成[J]. 岩石学报, 2012, 28(5): 1362-1372.

YE L, GAO W, YANG Y L, et al. Trace elements in sphalerite in Laochang Pb-Zn polymetallic deposit, Lancang, Yunnan Province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(5): 1362-1372.

[10] 陈晔. 晶格缺陷对闪锌矿半导体性质及浮选行为影响的第一性原理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2009.

CHEN Y. A first-principles study on the effect of lattice defects on the semiconductor properties and flotation behavior of sphalerite [D]. Nanning: Guangxi University, 2009.

[11] 张芹, 胡岳华, 顾帼华, 等. 铁闪锌矿的浮选行为及其表面吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2004(4): 676-680.

ZHANG Q, HU Y H, GU G H, et al. Mechanism of  $Cu^{2+}$  ion activation flotation of marmatite in absence and presence of ethyl xanthate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004(4): 676-680.

[12] 林隆述, 张志兰, 章正刚. 闪锌矿系列的物理性质研究[J]. 成都地质学院学报, 1989(2): 36-45.

LIN L S, ZHANG Z L, ZHANG Z G. The physical properties study of sphalerite series [J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 1989(2): 36-45.

[13] 黎维中. 难处理铅锌银硫化物资源综合回收的研究与实践[D]. 长沙: 中南大学, 2007: 1-3.

LI W Z. Research on flotation separation of complex lead-zinc-silver sulfide ore and its practice [D]. Changsha: Central South University, 2007: 1-3.

[14] 王濮, 潘兆槽, 翁玲宝. 系统矿物学: 上册[M]. 北京: 地质出版社, 1982.

WANG P, PAN Z L, WENG L B. System mineralogy: volume 1 [M]. Beijing: Geological Press, 1982.

[15] 黎全. 大厂100(105)号锡石多金属矿选矿关键技术研究及应用[D]. 长沙: 中南大学, 2002.

LI Q. Research and practice of key beneficiation on No. 100 and No. 105 ore body of Dachang tin-polymetallic deposit. Changsha: Central South University, 2002.

[16] 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.

ZENG Y, LIU J, WANG Y, et al. Research progress on the interaction mechanism of typical metal ions with sphalerite and its effect on flotation [J]. Conservation and Utilization of Mineral, 2019, 39(2): 109-117.

[17] Gerson A R, Lange A G, Prince K E, et al. The mechanism of copper activation of sphalerite [J]. Applied surface science, 1999, 137(1/2/3/4): 207-223.

[18] SARVARAMINI A, LARACHI F, HART B. Collector attachment to lead-activated sphalerite - experiments and DFT study on pH and solvent effects [J]. Applied surface science, 2016, 367: 459-472.

[19] STEELE H N, WRIGHT K, HILLIER I H. A quantum-mechanical

study of the (110) surface of sphalerite (ZnS) and its interaction with  $Pb^{2+}$  species[J]. *Physics and chemistry of minerals*, 2003, 30(2): 69–75.

[20] 陈薇, 童雄. 浮选闪锌矿和铁闪锌矿的捕收剂研究现状及进展[J]. *国外金属矿选矿*, 2007(8): 25–27.

CHEN W, TONG X. Research status and progress of collectors for flotation of sphalerite and sphalerite[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2007(8): 25–27.

[21] BOULTON A, FORNASIERO D, RALSTON J. Effect of iron content in sphalerite on flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(11): 1120–1122.

[22] HARMER S L, MIERCZYNSKA – VASILEV A, BEATTIE D A, et al. The effect of bulk iron concentration and heterogeneities on the copper

activation of sphalerite[J]. *Minerals engineering*, 2008, 21(12): 1005–1012.

[23] 谢贤. 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.

XIE X. Flotation test and mechanism discussion of refractory sphalerite polymetallic ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.

[24] VANDERBILT, DAVID. Soft self – consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1990, 41(11): 7892.

[25] 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.

## Study on the Effect of Iron Content on the Flotation of Iron – bearing Sphalerite Based on Density Functional Theory

FENG Yao<sup>1</sup>, LIU Xiaomei<sup>2</sup>, CHEN Ye<sup>2</sup>, TAN Zeling<sup>2</sup>, HUANG Jing<sup>2</sup>

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;

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

**Abstract:** The surface relaxation, electronic properties, and copper activation on sphalerite (110) surface were studied by using density functional theory (DFT), in order to investigate the effect of iron content on the iron – bearing sphalerite. The results showed that for the sphalerite with low iron content, the relaxation of zinc atoms and iron atoms on the sphalerite (110) surface to the interior of the surface becomes smaller, which reduces the steric hindrance; the electronic density of states and the energy band structure showed that the electronic activity of iron is relatively strong and there is no spin polarization, which means that low iron content may favor the flotation of sphalerite. For sphalerite with high iron content, the iron atoms on the surface relax more towards the interior, which increases the steric hindrance; the electronic state density and energy band structure showed that the activity of iron is not high, and spin polarization occurs, which is not conducive to flotation. However, iron on the sphalerite (110) surface is not easily replaced by copper, and the more iron content, the less conducive to the replacement of copper. This study explains the effect of iron content affecting surface properties and copper activation on sphalerite (110) surface at an atomic level, which provides theoretical guidance for the flotation of iron – bearing sphalerite.

**Keywords:** iron – bearing sphalerite; froth flotation; density functional theory; surface properties; electronic properties; reagent adsorption

引用格式: 冯瑶, 刘小妹, 陈晔, 谭泽凌, 黄婧. 基于密度泛函理论的铁含量对含铁闪锌矿浮选影响的研究[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(1): 15–20.

FENG Yao, LIU Xiaomei, CHEN Ye, TAN Zeling, HUANG Jing. Study on the effect of iron content on the flotation of iron – bearing sphalerite based on density functional theory[J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2022, 42(1): 15–20.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)