



移动阅读

陈军, 闵凡飞, 刘令云, 等. 微细煤与高岭石颗粒间的分子动力学模拟研究[J]. 煤炭学报, 2019, 44(6): 1867-1875. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2018.1360

CHEN Jun, MIN Fanfei, LIU Lingyun, et al. Molecular dynamics simulation on interactions between fine particles of coal and kaolinite[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(6): 1867-1875. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2018.1360

微细煤与高岭石颗粒间的分子动力学模拟研究

陈 军^{1,2,3}, 闵凡飞², 刘令云², 姚康乐²

(1. 深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验室, 安徽 淮南 232001; 2. 安徽理工大学, 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001; 3. 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116)

摘 要:掌握煤泥水中多组分微细颗粒间复杂的相互作用机制是解决煤泥聚团沉降、选择性分选及脱水困难的重要基础。为了探寻煤泥水中微细颗粒界面间微观作用机制,以煤泥水中主要微细颗粒煤和高岭石为研究对象,采用分子动力学(MD, Molecular Dynamics)方法对水溶液中微细煤与高岭石颗粒间相互作用进行了模拟研究,模拟计算了高岭石颗粒界面处煤大分子空间平衡构型、原子浓度分布曲线及水分子自扩散系数、原子间径向分布函数的影响。MD模拟结果表明:煤大分子在高岭石(001)面及(001)面吸附动力学平衡后,能够排开周围水分子与高岭石表面发生了稳定吸附作用,同时煤大分子中的部分苯环结构近似平行于高岭石表面,即苯环结构与高岭石不同表面间都存在较强的静电引力作用;煤大分子中的含氧官能团能够与高岭石不同表面形成氢键,但氢键在煤大分子与高岭石表面间相互作用中所提供的贡献非常小;存在水分子竞争吸附的情况下,煤大分子更容易与高岭石(001)面发生稳定吸附。为验证分子动力学模拟结果的正确性,采用扫描电子显微镜(SEM)对不同粒度级的煤与高岭石颗粒间微观作用进行观测分析,结果表明:在水溶液环境中,微细煤与高岭石颗粒间能够发生相互吸引作用,使得两者吸附在一起难以分开。水溶液中微细煤与高岭石颗粒间的微观作用机理主要是煤中含氧官能团与高岭石表面形成的氢键作用及煤中苯环与高岭石表面间的静电引力作用,其中以苯环与高岭石表面间的静电引力作用为主导。

关键词:煤;高岭石;颗粒间相互作用;分子动力学模拟

中图分类号:TD94;O641

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2019)06-1867-09

Molecular dynamics simulation on interactions between fine particles of coal and kaolinite

CHEN Jun^{1,2,3}, MIN Fanfei², LIU Lingyun², YAO Kangle²

(1. State Key Laboratory Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mines, Huainan 232001, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China; 3. Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization, Ministry of Education, Xuzhou 221116, China)

Abstract: A good understanding of the complex interaction mechanism between multi-component fine particles in coal slurry is an important foundation for solving the problem on the agglomeration settlement, selective sorting and dewatering of coal slurry. In order to explore the microscopic interaction mechanism between fine particles in coal slurry, the main fine particles of coal and kaolinite in coal slurry were taken as the research objects, and the interactions between fine particles of coal and kaolinite in aqueous were investigated using molecular dynamics (MD) simulations. The

收稿日期:2018-10-12 修回日期:2019-05-13 责任编辑:常明然

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51804009, 51874011)

作者简介:陈 军(1990—),男,安徽青阳人,讲师,硕士生导师,博士。E-mail: jchen412@126.com

通讯作者:闵凡飞(1969—),男,安徽绩溪人,教授,博士生导师,博士。Tel:0554-6668885, E-mail: fmin@ aust. edu. cn

effects of spatial equilibrium configuration of coal macromolecule, atomic concentration profiles, self-diffusion coefficient of water molecules, and atomic radial distribution function on kaolinite/water interface were simulated and analyzed. The results of MD simulation show that the coal macromolecule can push out the water molecules surrounding and stably adsorb on kaolinite surface, at the same time, some of the benzene ring structures in coal macromolecule are approximately parallel to kaolinite surfaces, namely that there is a strong electrostatic attraction between the benzene ring structures and different kaolinite surfaces. The oxygen-containing functional groups in coal macromolecule can form hydrogen bonds with different kaolinite surfaces, but the hydrogen bonds provide little contribution in the interaction between coal macromolecule and kaolinite surface. In the presence of competing adsorption with water molecules, coal macromolecule is more susceptible to stable adsorption on kaolinite (001) surface. In order to verify the accuracy of the molecular dynamic simulation results, the microscopic interactions between fine particles of coal and kaolinite with different sizes were observed by the scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that the attraction interaction between fine kaolinite and coal particles can occur in the aqueous, which makes them adsorption together and difficult to be separated. The microscopic mechanism between the fine particles of coal and kaolinite in aqueous is mainly the hydrogen-bond interaction between oxygen-containing functional groups in coal and kaolinite surface and the electrostatic attraction between the benzene rings in coal and kaolinite surface, wherein the electrostatic attraction between the benzene rings and kaolinite surface is dominant.

Key words: coal; kaolinite; interactions between fine particles; molecular dynamics simulation

煤泥水是湿法选煤产生的一种多组分复杂体系工业废水,具有粒度细、黏土矿物含量高、颗粒表面电负性强及易形成水化膜等特点^[1],导致煤泥水体系中多组分微细颗粒间存在复杂的颗粒间微观作用,如水化颗粒间的水化斥力、负电颗粒间的静电斥力等,都使煤泥水分散体系保持较强的稳定性^[2-3],难以聚集沉降,严重影响煤泥水沉降澄清。同时,颗粒表面水化膜的存在能够增加颗粒流体的黏度^[4],进一步加大后续煤泥脱水的难度。煤和黏土矿物是煤泥水中主要微细颗粒,其中黏土矿物如高岭石在有些煤泥水中的含量甚至达到60%以上^[5]。但由于煤泥水溶液环境中异类矿粒间存在复杂微观作用,如矿浆中微细煤和高岭石颗粒间存在的强吸引作用^[6],极大程度增加了煤泥中单一煤或黏土矿物的分离分选难度。因此,深入研究并掌握煤泥水溶液化学环境下微细煤泥颗粒间微观作用机理十分必要。

当前学者们研究矿浆体系中微细矿物颗粒间相互作用的途径主要有 DLVO/EDLVO 理论计算^[7]、FBRM 颗粒/聚团尺寸分析^[8]、光学显微镜观测^[9]及 AFM 分析^[10]等,从原子/分子层面研究不同矿物界面间微观作用机理的研究还较为缺乏。分子动力学(MD, Molecular Dynamics)方法可以模拟矿物-水及矿物-药剂界面的实际吸附情况,也能够反应矿物-矿物颗粒间相互作用的真实情况。闵凡飞等^[11]采用分子动力学方法对煤泥水中主要黏土高岭石及蒙脱石颗粒界面水化的分子动力学特性进行了模拟研究,结果指出,水分子主要通过氢键在高岭石及蒙

脱石颗粒表面发生水化作用,且高岭石(001)面水化程度强于蒙脱石(001)面。PENG 等^[12]对不同 pH 条件下十二烷基胺阳离子在蒙脱石/水界面的吸附进行了分子动力学模拟计算,研究发现十二烷基胺阳离子主要是通过静电引力和氢键作用吸附在蒙脱石表面,对颗粒表面进行疏水改性,并指出在 pH = 8 左右时阳离子的疏水改性效果最佳。

目前,采用分子动力学方法对水溶液中矿物颗粒间微观作用的模拟研究还较少,部分学者采用密度泛函理论方法,如 LI 等^[13]通过构建低阶煤结构单元在高岭石表面的吸附模型,对低阶煤与高岭石颗粒间的相互作用进行了密度泛函理论计算,指出低阶煤模型分子与高岭石间的相互作用是模型分子中的苯环和含氧官能团与高岭石表面共同作用的结果。煤和高岭石是淮南矿区煤泥水中的主要微细颗粒,对煤泥水沉降及煤泥脱水都有着显著的影响。笔者通过采用分子动力学方法,对水溶液中微细煤与高岭石颗粒间微观作用机理进行了模拟研究,为研究溶液中颗粒间相互作用提供了新的途径,同时对实现煤泥水的高效聚团沉降、脱水以及煤泥中单一组分颗粒的高效分离分选有着重要的意义。

1 试验部分

1.1 试验样品

试验用精煤原样取自安徽省淮南矿区选煤厂-13 mm 的重介精煤(煤种为烟煤),初始灰分为 9.87%。先后采用-1.25 g/cm³ 密度级对重介精煤

进行浮沉降灰、9.8 mol/L 双氧水对重介精煤进行表面氧化^[14],再过 200 目筛子,最终得到 $-75\ \mu\text{m}$ 灰级、灰分为 4.56% 试验用煤样。试验用高岭石原矿($-0.5\ \text{mm}$)采自安徽省淮北市金岩煤系高岭土有限公司,与原煤入洗中所夹带的高岭石具有很好的一致性。采用双氧水氧化对高岭石原矿进行提纯去除碳杂质^[15],然后通过筛分及 Stocks 沉降法分级,分别得到 $-75+45\ \mu\text{m}$ 及 $-2\ \mu\text{m}$ 两个粒级试验用高岭石样品。

采用日本岛津 SALD-7101 激光粒度分析仪对试样进行粒度分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,煤的平均粒径 d_{50} 为 $13.215\ \mu\text{m}$, $-75+45\ \mu\text{m}$ 及 $-2\ \mu\text{m}$ 两个粒级高岭石的平均粒径 d_{50} 分别为 62.972 和 $0.396\ \mu\text{m}$,符合试验样品的粒度要求。采用日本岛津 Labx XRD-6000X 射线衍射仪对试样进行 XRD 分析,结果如图 2 所示。由 XRD 结果分析可知,煤中非晶质成分含量很高,即煤组分含量高,同时含有极少量的黏土矿物如高岭石、绿泥石及方解石等,即煤样纯度较高,满足试验用低灰精煤的要求;高岭石样品中主要含有 3 种高岭石族矿物 kaolinite-1Md、kaolinite-1A 及 Dickite-2M1,符合试验用样品的纯度要求。

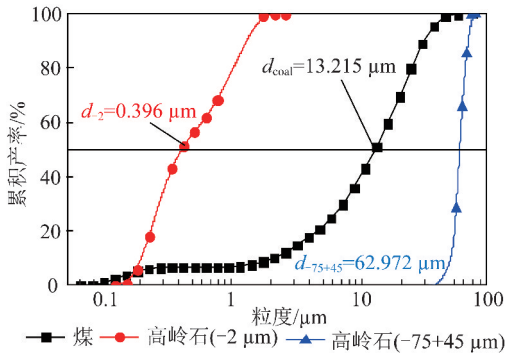
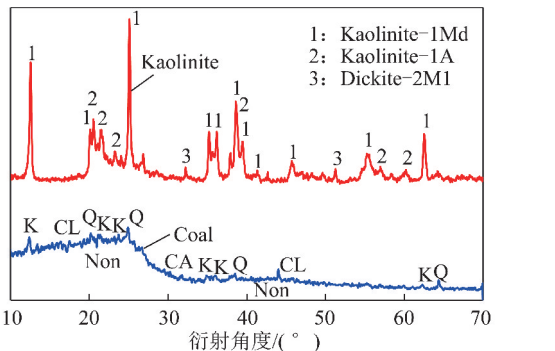


图 1 试样的激光粒度分析

Fig. 1 Laser particle size analysis of samples



Non: 非晶质(煤) K: 高岭石 CA: 方解石 Q: 石英 CL: 绿泥石

图 2 试样 X-射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of samples

1.2 试验仪器

试验采用的主要仪器有日本岛津 SALD-7101 激光粒度分析仪、日本岛津 Labx XRD-6000 X 射线衍射仪、日立高新技术 S3000-N 扫描电子显微镜、美国 XPS ESCALAB 250Xi X-射线光电子能谱分析仪等。

1.3 研究方法

1.3.1 样品性质测试

(1) XRD 分析

采用日本岛津 Labx XRD-6000X 射线衍射仪进行样品的 XRD 分析,测试样品研磨至 -325 目。X 射线衍射测试条件为:Cu 靶 K 辐射 X 射线管电压设为 $35\ \text{kV}$,X 射线管电流设为 $30\ \text{mA}$;扫描角度 $5^\circ \sim 80^\circ$,连续扫描速度 $2^\circ/\text{min}$;采样间隔 0.02° 。

(2) XPS 分析

采用美国 XPS ESCALAB 250Xi 进行煤样的 XPS 分析。取干燥样品压片,在超真空环境中使用带单色器的铝靶 X-射线源进行测试,分析室真空度优于 $1 \times 10^{-7}\ \text{Pa}$,通过能为 $20\ \text{eV}$,能量步长为 $0.05\ \text{eV}$,光斑尺寸为 $900\ \mu\text{m}$ 。

1.3.2 煤与高岭石颗粒间微观作用 SEM 分析

为了验证模拟计算结果的正确性,采用日立高新技术 S3000-N 扫描电子显微镜对煤泥水溶液环境中不同粒度条件下高岭石颗粒与煤颗粒间的相互作用进行了 SEM 观测分析。主要方法:分别将质量为 $0.25\ \text{g}$ 的 $-75+45\ \mu\text{m}$ 粒级和 $-2\ \mu\text{m}$ 粒级高岭石颗粒与 $0.75\ \text{g}$ 原粒级的煤颗粒混合,用选煤厂循环清水定容 $200\ \text{mL}$,再放置在超声波清洗器中震荡 $2\ \text{h}$,待溶液中颗粒间充分作用后,用滴管分别取悬浮液滴于玻璃载片上,自然晾干,最后将玻璃载片用 SEM 进行观测。

1.3.3 MD 模拟方法

高岭石最易按(001)面方向发生解理^[16-17],得到高岭石(001)面及(00 $\bar{1}$)面,因此本文仅考虑煤大分子在高岭石(001)面及(00 $\bar{1}$)面的吸附。根据试验用煤样的 XPS 分析结果,并结合经典烟煤模型^[18-19],构建了符合淮南矿区的烟煤模型大分子(下文简称煤分子,分子结构式如图 3(a)所示)。采用 Material Studio 8.0 软件的 Forcite 模块进行煤及高岭石间相互作用的 MD 模拟。MD 模拟采用 PCFF_interface 力场^[20],采用柔性的 SPC 水分子模型^[21]。采用 Dmol³ 模块对煤分子进行结构优化,k 点选择 Gamma 点,优化后的稳定构型如图 3(b)所示。对优化后的

煤模型进行能量优化计算其电荷布局,并赋予煤分子中各原子 Mulliken 电荷。采用 PCFF_interface 力场提供的高岭石体相晶胞构建(10×6×2)周期性重复超晶胞表面模型,再分别切(001)及(00 $\bar{1}$)表面。在高岭石(001)及(00 $\bar{1}$)表面手动放置一个煤分子,随后

用 AC(Amorphous Cell)模块向表面添加 5 nm 厚度的水分子层,以保证煤分子有足够空间向固液界面聚集及防止其自动向气液界面迁移,最后在水分子层上方添加 8 nm 真空层防止镜像层面间相互作用对界面吸附产生干扰影响(煤分子在高岭石/水界面处初始构型的构建方法如图 4 所示)。

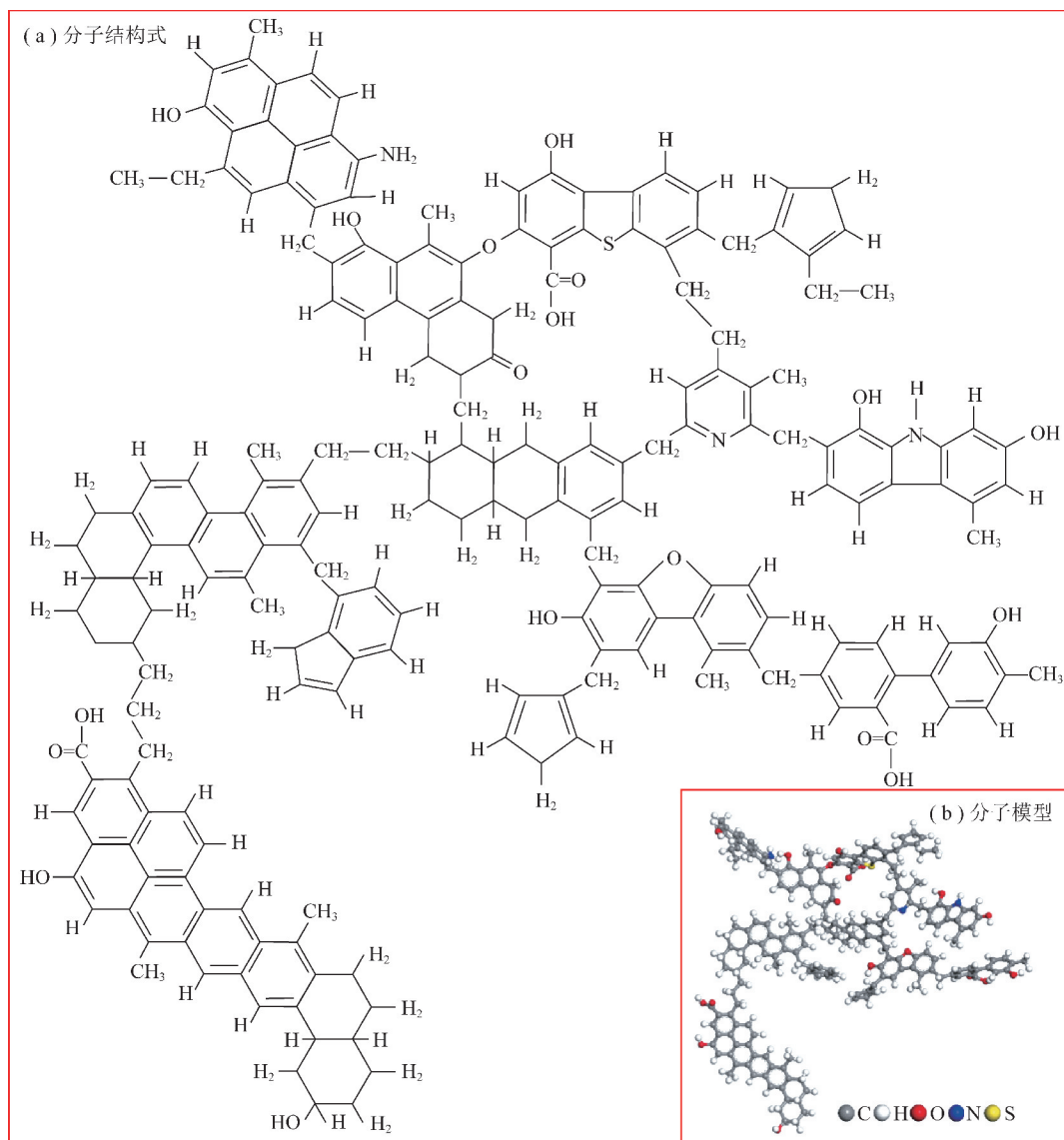


图 3 煤分子模型($C_{203}H_{183}N_3O_{18}S$)

Fig. 3 Molecular model of coal ($C_{203}H_{183}N_3O_{18}S$)

在三维周期性边界条件下运用 NVT 系综;选择 Nose 函数进行温度控制,长程静电作用和范德华作用的加和计算分别采用 Ewald 和 Atom based 方法^[12],截断半径采用 1.55 nm。具体模拟分 3 步进行:① 采用共轭梯度法对吸附体系进行几何优化,以减少分子间不合理的接触;② 对体系进行平衡 6×10^{-10} s,时间步长为 1×10^{-15} s,监测体系中能量和温度随时间的收敛曲线,以确保体系达到平衡状态;③

对平衡后的吸附体系继续 2×10^{-10} s 的结果输出计算,时间步长为 5×10^{-16} s,每 1×10^{-13} s 采集 1 次数据,用于性质的计算。

2 结果及分析

2.1 煤样 XPS 分析

为深入了解煤泥水中煤颗粒表面的元素含量及官能团类型,便于构建准确的煤泥水中煤大分子模

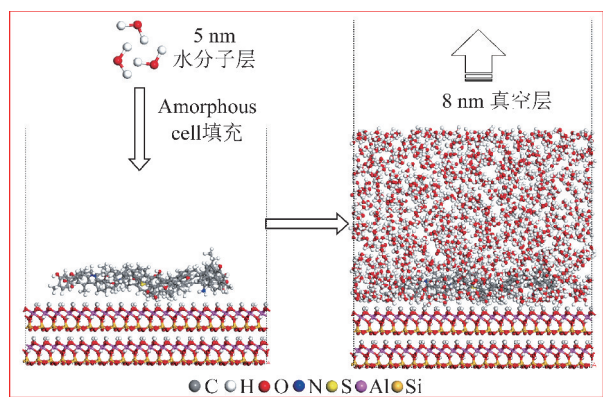


图4 煤分子在高岭石/水界面处初始构型的构建方法

Fig. 4 Initial configuration for coal molecule on kaolinite/water interface

型,对试验制备所得煤样进行XPS分析,结果见表1。并根据学者对煤中O1s^[22-23]及C1s^[24-25]的结合能位置及峰的归属,采用XPS分峰拟合软件XPS PEAK 4.1对煤的O1s及C1s进行了分峰拟合分析,结果如图5所示。

表1 煤表面XPS分析

Table 1 XPS analysis of the coal surface

元素	C1s	N1s	O1s	Si2p	Al2p
原子浓度/%	83.08	2.42	12.05	1.13	1.32

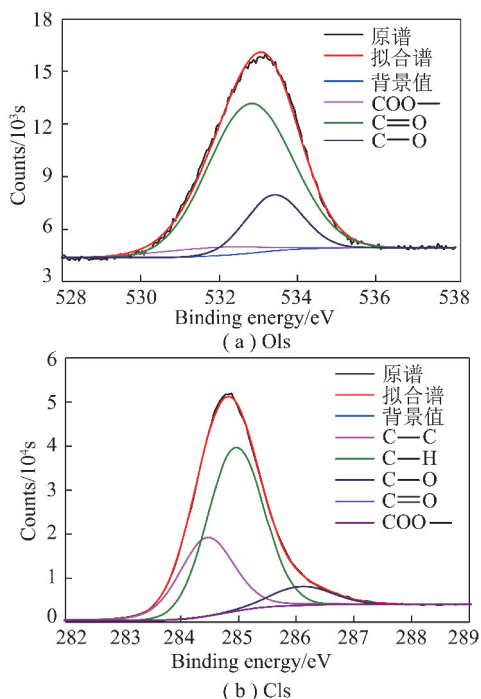


图5 煤表面XPS拟合图谱

Fig. 5 XPS Fitting Spectrum for coal surface

图5(a)为煤表面O1s的XPS拟合图谱,煤表面氧的存在形态主要有C=O、C—O及COO—。图中主要有3个氧结构特征峰,按电子结合能位置从低到

高分别归属于羰基(C=O)、羟基和醚氧键(C—O)、羧基(COO—)。图5(b)为煤表面C1s的XPS拟合图谱,煤表面碳的存在形态主要有C—C、C—H、C—O、C=O及COO—。图中含有5个碳结构特征峰,按电子结合能位置从低到高分别归属于芳香碳(C—C)、脂碳(C—H)、酚碳/醚基(C—O)、羰基(C=O)及羧基(COO—)。

煤样表面官能团的分峰结果见表2,从表中可获得煤表面10 nm层深度内的表面官能团组成及相对含量。由表可知,煤表面的含氧官能团按相对含量大小顺序排列为:羟基和醚键(C—O)>羧基(COO—)>羰基(C=O);煤表面的含碳官能团主要以芳香碳(C—C)和脂碳(C—H)为主。

表2 煤中氧及碳结构及相对含量

Table 2 Oxygen, carbon and nitrogen structure and relative content of coal

元素类型	峰位置结合能/eV	官能团类型	峰面积	相对含量/%
O1s	531.70	C=O	1 543.43	5.09
	532.80	C—O	23 059.00	76.02
	533.40	COO—	5 728.30	18.89
C1s	284.45	C—C	22 554.34	30.58
	284.95	C—H	45 530.94	61.72
	286.10	C—O	5 613.01	7.61
	287.30	C=O	62.86	0.09
	288.60	COO—	0.10	0

2.2 MD计算结果分析

2.2.1 空间平衡构型

为深入了解水溶液中微细煤与高岭石颗粒间相互作用机制,对煤分子在高岭石(001)面及(001)面吸附的微观结构进行了分子动力学模拟计算,其空间平衡构型如图6所示。

由图6可知,煤分子在高岭石(001)面及(001)面吸附动力学平衡后,煤分子的空间结构较吸附前有较大程度扭转和变形,其中煤分子中的部分苯环结构近似平行于高岭石表面(蓝色矩形框标注区域),这说明煤分子在高岭石表面发生了吸附作用,且其苯环结构与高岭石不同表面间都存在较强的相互引力作用。已有文献[13-14]通过密度泛函计算得到类似结果,并指出这种相互作用为静电引力作用。同时,从图中未发现煤分子与高岭石表面形成明显的氢键作用,这说明受煤分子空间结构位阻的限制,使得煤分子边缘的含氧官能团中仅能有少部分能够靠近高岭石,并与表面形成氢键。即煤分子中含氧官能团与

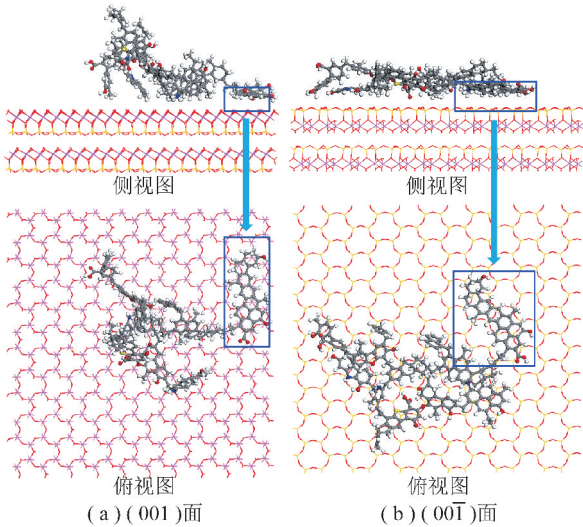


图6 煤大分子吸附的空间平衡结构

Fig. 6 Spatial equilibrium structures of bituminous coal macromolecular adsorption

高岭石表面的氢键吸附在煤与高岭石颗粒间相互作用中贡献较小,主导作用为煤分子中苯环结构与高岭石表面间的静电引力作用。结合图6相对于煤分子在高岭石(001)面的吸附平衡构型,煤分子在高岭石(001)面吸附平衡后,整个煤分子都伸展开来更趋于平行高岭石(001)面,这说明存在水分子竞争吸附的情况下,煤分子更容易与高岭石(001)面发生稳定吸附。

2.2.2 原子浓度分布曲线及水自扩散系数

图7为煤分子在高岭石表面吸附动力学平衡后高岭石表面法线方向 O_w (O_w, H_w 分别为水中氧、氢原子; O_s, H_s 分别为高岭石表面氧、氢原子)及 C_c (C_c 为煤分子中碳原子)原子浓度分布曲线。 O_w 原子浓度分布曲线能够反映动力学平衡后体系中水分子的位置分布情况,由图7(a)可知, O_w 原子浓度分布曲线中第1个浓度峰为界面处第1层水分子中与高岭石表面形成氢键的 O_w 原子浓度,即高岭石(001)面形成的氢键 $O_w \cdots H_s$ 的平均键长约为0.205 nm,高岭石(001)面形成的氢键 $O_s \cdots H_w$ 的平均键长约为0.207 nm(文献[14]指出水分子在(001)面吸附时水中键 $H_w - O_w$ 近似垂直与表面,所以这里氢键 $O_s \cdots H_w$ 的平均键长为:0.307-($H_w - O_w$)的键长, ($H_w - O_w$)的键长取0.1 nm);高岭石(001)面及(001)面 O_w 原子浓度分布曲线在 $z=0.4 \sim 0.6$ nm处都出现了下凹趋势,说明煤分子在高岭石表面吸附后将一部分水分子排开而远离高岭石表面;当 $z \geq 1$ nm时,高岭石界面水结构开始接近体相水。图7(b)中高岭石(001)面

及(001)面 C_c 原子浓度分布曲线中出现的第1个浓度峰为煤大分子中近似平行于高岭石表面的苯环中碳原子浓度,分别出现在高岭石(001)面 $z=0.256$ nm处和高岭石(001)面 $z=0.358$ nm处,即动力学平衡后煤大分子中近似平行于高岭石表面的苯环中碳到高岭石(001)面及(001)面的平均距离分别为0.256和0.358 nm,但高岭石(001)面 $z=0.358$ nm处峰的相对浓度显著强于 $z=0.256$ nm处峰的相对浓度,这说明高岭石(001)面与煤大分子中苯环结构间的作用强,即煤分子更容易与高岭石(001)面发生稳定吸附,这与图6分析结果相一致。

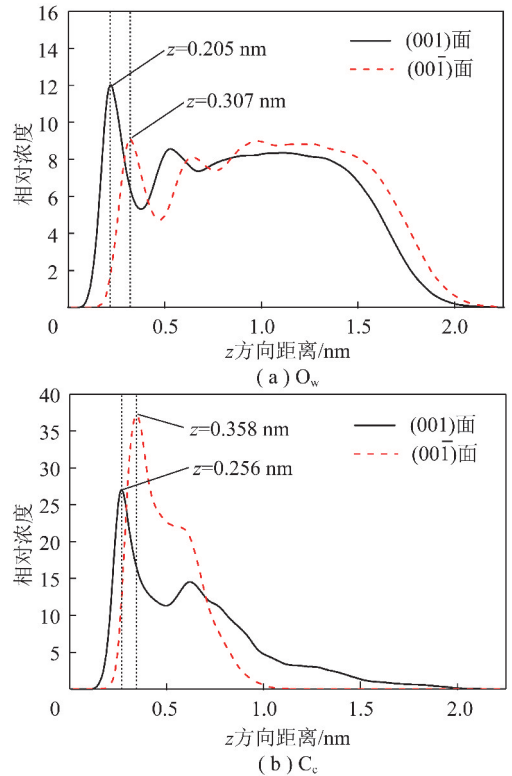


图7 高岭石表面法线方向原子浓度分布曲线

Fig. 7 Atomic concentration profiles in the normal direction of kaolinite surface

图8为高岭石表面不同条件下 H_2O 的均方根位移及其线性拟合。均方根位移(MSD, Mean Squared Displacement,)是一个时间相关的统计性质,用于描述体系中目标粒子在某一时刻的空间位置相对于初始位置的偏离程度。其表达式为

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$$

式中, N 为体系中目标粒子总数; $r_i(t)$ 为第 i 个粒子在 t 时刻的质心位置; $r_i(0)$ 为第 i 个粒子初始时刻的质心位置。自扩散系数 D 遵循爱因斯坦关系,可

通过对 MSD 曲线进行线性拟合,并按公式

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} (\text{MSD})$$

计算得到,结果见表3。

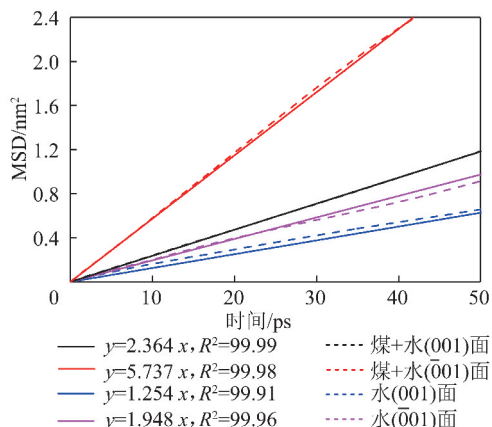


图8 高岭石表面不同条件下 H_2O 的均方根位移及其线性拟合

Fig. 8 Mean squared displacement and linear fitting of H_2O on kaolinite surface

表3 高岭石表面 H_2O 的自扩散系数

Table 3 Self-diffusion coefficient of H_2O on kaolinite surface under different conditions m^2/s

煤+水(001)面	煤+水(001)面	水(001)面	水(001)面
3.94×10^{-9}	9.56×10^{-9}	2.09×10^{-9}	3.25×10^{-9}

由图8和表3结果可知,相比较于单独水分子在高岭石(001)面及(001)面的吸附,煤分子在高岭石(001)面及(001)面吸附后,高岭石不同表面的水自扩散系数都出现了显著增大,这说明煤分子的吸附使得高岭石表面对水分子的作用显著减小、水分子间的相互作用显著增大,即煤分子在高岭石表面的吸附一定程度上排开了周围的水分子,这一结果与图7(a)高岭石表面法线方向 O_w 原子浓度分布曲线分析结果相一致;同时,从表3结果可以看出,煤分子在高岭石(001)面吸附后的水自扩散系数 $9.56 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 明显大于煤分子在高岭石(001)面吸附后的水自扩散系数 $3.94 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,这说明煤分子在高岭石(001)面吸附后排开了更多的水分子,更容易吸附在高岭石(001)面,这与图7(b)及图6分析结果相一致。

2.2.3 原子间径向分布函数

高岭石(001)面与煤分子间能够形成 $\text{O}_s \cdots \text{H}_c$ 与 $\text{H}_s \cdots \text{O}_c$ 氢键(H_c, O_c 分别为煤分子中氢原子和氧原子),高岭石(001)面与煤大分子间仅能形成 $\text{O}_s \cdots \text{H}_c$

氢键,为考察吸附动力学平衡后煤分子与高岭石表面间的氢键作用强弱,对高岭石-煤分子间的原子间径向分布函数进行了分析,结果如图9所示。图9(a)为高岭石(001)面 $\text{O}_s - \text{H}_c$ 与 $\text{H}_s - \text{O}_c$ 原子间径向分布函数,9(b)为高岭石(001)面 $\text{O}_s - \text{H}_c$ 原子间径向分布函数。由图可知,在高岭石(001)面 $\text{O}_s - \text{H}_c$ 与 $\text{H}_s - \text{O}_c$ 及高岭石(001)面 $\text{O}_s - \text{H}_c$ 原子间径向分布函数曲线中都没有明显的表示氢键 $\text{O}_s \cdots \text{H}_c$ 与 $\text{H}_s \cdots \text{O}_c$ 及氢键 $\text{O}_s \cdots \text{H}_c$ 的浓度峰,说明氢键在煤大分子与高岭石表面间相互作用中所提供的贡献非常小,这与图6中没有形成明显氢键的结果相一致。

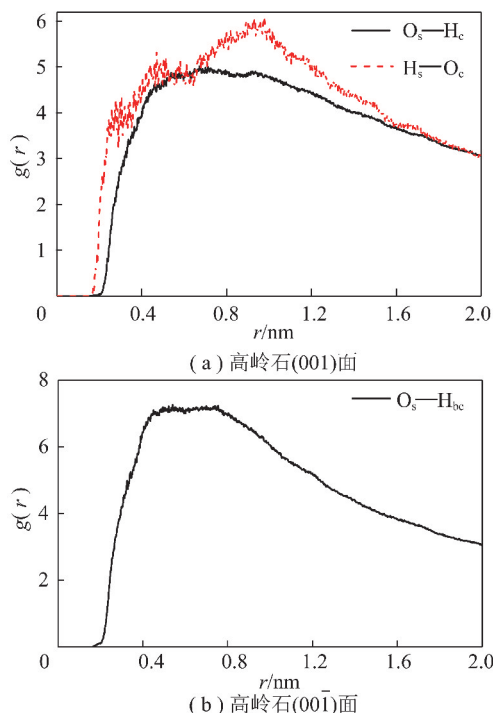


图9 高岭石表面原子间径向分布函数

Fig. 9 Atomic radial distribution functions of kaolinite surface

综合空间平衡构型、原子浓度分布曲线、水自扩散系数和原子间径向分布函数的分析结果可知,微细煤与高岭石颗粒间的微观作用机理主要是煤中含氧官能团与高岭石表面形成的氢键作用及煤中苯环与高岭石表面间的静电引力作用,其中以苯环与高岭石表面间的静电引力作用为主导。

2.3 煤与高岭石颗粒间相互作用 SEM 分析

为验证分子动力学模拟结果的正确性,对煤泥水溶液环境下不同粒度高岭石颗粒与煤颗粒间相互作用进行了 SEM 观测分析,结果如图10所示。

由图10(a)可以看出,当-75+45 μm 粒级高岭石颗粒与精煤样品在煤泥水溶液环境下混合震荡后,煤颗粒中微细颗粒与高岭石颗粒发生吸附,微细煤颗粒包覆在高岭石颗粒表面(大颗粒为高岭石,微细颗粒

为煤);同理,当 $-2\ \mu\text{m}$ 粒级高岭石颗粒与精煤样品在煤泥水溶液环境下混合震荡后,在较大的精煤颗粒表面同样包覆着大量微细的片状高岭石颗粒(微细片状颗粒为高岭石,大颗粒为煤,图 10(b))。这说

明:在水溶液环境中,煤泥中的高岭石颗粒与煤泥中的煤颗粒间能够发生相互吸引作用,使得两者吸附在一起难以分开。同时,SEM 分析结果进一步证明了分子动力学模拟计算的正确性。

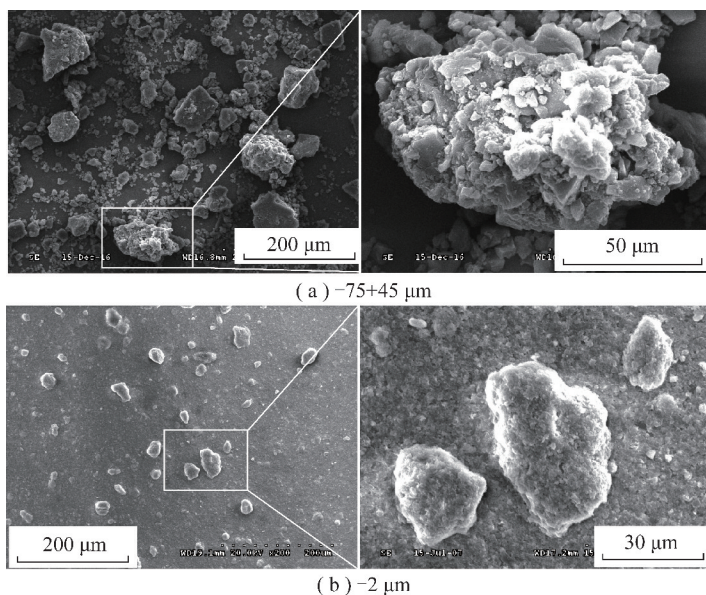


图 10 不同粒度煤与高岭石混合后 SEM 图像

Fig. 10 SEM images of mixed minerals of coal and kaolinite with different particle size

3 结 论

(1) MD 模拟结果表明:水溶液中微细煤颗粒能够排开周围水分子,通过其颗粒表面的含氧官能团和苯环结构与高岭石(001)面及(00 $\bar{1}$)面发生稳定吸附,且煤分子更容易吸附在高岭石(00 $\bar{1}$)面;煤分子表面的含氧官能团能与高岭石表面能够形成氢键作用,但径向分布函数结果显示氢键作用在煤与高岭石表面间相互作用中所提供的贡献非常小;苯环结构与高岭石表面间存在静电引力作用,吸附平衡时煤分子中的部分苯环与表面保持平行吸附。

(2) SEM 分析表明:在水溶液环境中,煤泥中的高岭石颗粒与煤泥中的煤颗粒间能够发生相互吸引作用,使得两者吸附在一起难以分开。

(3) 微细煤与高岭石颗粒间的微观作用机理主要是煤中含氧官能团与高岭石表面形成的氢键作用和煤中苯环与高岭石表面间的静电引力作用,其中以苯环与高岭石表面间的静电引力作用为主导。

参考文献 (References):

[1] 陈军, 闵凡飞, 刘令云, 等. 高泥化煤泥水的疏水聚团沉降试验研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(12): 2507-2512.
CHEN Jun, MIN Fanfei, LIU Lingyun, et al. Study on hydrophobic aggregation settlement of high muddied coal slurry water[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(12): 2507-2512.

[2] ISRAELACHVILI J N, MCGUIGGAN P M. Forces between surfaces in liquids[J]. Science, 1988, 241: 795-800.
[3] PENG C, SONG S, FORT T. Study on hydration layers near a hydrophilic surface in water through AFM imaging[J]. Surface and Interface Analysis, 2006, 38(5): 975-980.
[4] MIN F, PENG C, LIU L. Investigation on hydration layers of fine clay mineral particles in different electrolyte aqueous solutions[J]. Powder Technology, 2015, 283: 368-372.
[5] 王辉锋, 赵龙, 徐志强, 等. 高岭石对煤泥沉降影响的研究[J]. 选煤技术, 2012(3): 8-18.
WANG Huifeng, ZHAO Long, XU Zhiqiang, et al. The influence of kaolinite on settlement of coal slime and countermeasures[J]. Coal Preparation Technology, 2012(3): 8-18.
[6] GUI X, XING Y, RONG G, et al. Interaction forces between coal and kaolinite particles measured by atomic force microscopy[J]. Powder Technology, 2016, 301: 349-355.
[7] YIN W, WANG J. Effects of particle size and particle interactions on scheelite flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24: 3682-3687.
[8] LI D, YIN W, LIU Q, et al. Interactions between fine and coarse hematite particles in aqueous suspension and their implications for flotation[J]. Minerals Engineering, 2017, 114: 74-81.
[9] 赵海亮, 由长福, 祁海鹰, 等. 细颗粒间相互作用力的研究[J]. 工程热物理学报, 2008(1): 78-80.
ZHAO Hailiang, YOU Changfu, QI Haiying, et al. Mechanism of interactions between fine particles[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008(1): 78-80.
[10] WANG J, YOON R, MORRIS J. AFM surface force measurements conducted between gold surfaces treated in xanthate solutions[J].

- International Journal of Mineral Processing,2013,122:13-21.
- [11] 闵凡飞,陈军,彭陈亮.煤泥水中微细高岭石/蒙脱石颗粒表面水化分子动力学模拟研究[J].煤炭学报,2018,43(1):242-249.
MIN Fanfei, CHEN Jun, PENG Chenliang. Molecular dynamics simulation on the surface hydration of fine kaolinite and montmorillonite particles in coal slurry water[J]. Journal of China Coal Society,2018,43(1):242-249.
- [12] PENG C, MIN F, LIU L. Effect of pH on the adsorption of dodecylamine on montmorillonite; Insights from experiments and molecular dynamics simulations[J]. Applied Surface Science,2017,425:996-1005.
- [13] LI B, LIU S, GUO J, et al. Interaction between low rank coal and kaolinite particles; A DFT simulation [J]. Applied Surface Science,2018,456:215-220.
- [14] 陈军.高泥化煤泥水中微细颗粒疏水聚团特性及机理研究[D].淮南:安徽理工大学,2017.
CHEN Jun. Characteristics and mechanism research on hydrophobic aggregation of fine particles in high muddied coal slurry water[D]. Huainan; Anhui University of Science and Technology,2017.
- [15] HU Y, LIU L, MIN F, et al. Hydrophobic agglomeration of colloidal kaolinite in aqueous suspensions with dodecylamine [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2013,434:281-286.
- [16] VAZ C M P, HERRMANN P S P, CRESTANA S. Thickness and size distribution of clay-sized soil particles measured through atomic force microscopy[J]. Powder Technology,2002,126(1):51-58.
- [17] ŠOLC R, GERZABEK M H, LISCHKA H, et al. Wettability of kaolinite (001) surfaces-Molecular dynamic study [J]. Geoderma, 2011,169:47-54.
- [18] WISER W H. Conversion of bituminous coal to liquids and gases; Chemistry and representative processes [J]. Magnetic Resonance, 1984,124:325-350.
- [19] CARLSON G A. Computer simulation of the molecular structure of bituminous coal[J]. Energy Fuels,1992,6:771-778.
- [20] HEINZ H, LIN T J, MISHRA R K, et al. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures; the Interface force field [J]. Langmuir, 2013,29(6):1754-1765.
- [21] BERENDSEN H J, POSTMA J, GUNSTEREN W V, et al. Interaction models for water in relation to protein hydration, in: Intermolecular forces [M]. Springer:1981.
- [22] KELEMEN S R, AFEWORKI M, GORBATY M L, et al. Characterization of organically bound oxygen forms in lignites, peats, and pyrolyzed peats by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and solid-state ¹³C NMR methods [J]. Energy & Fuels, 2002, 16: 1450-1462.
- [23] 杨志远,周安宁,张泓,等.神府煤不同密度级组分光催化氧化的XPS研究[J].中国矿业大学学报,2010,39(1):98-103.
YANG Zhiyuan, ZHOU Anning, ZHANG Hong, et al. XPS analysis of Shenfu coal with different density fraction under UV Catalytic Photo oxidation[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2010,39(1):98-103.
- [24] KOZLOWSKI M. XPS study of reductively and non-reductively modified coals[J]. Fuel,2004,83(3):259-265.
- [25] 相建华,曾凡桂,李彬,等.成庄无煤大分子结构模型及其分子模拟[J].燃料化学学报,2013,41(4):391-399.
XIANG Jianhua, ZENG Fangui, LI Bin, et al. Construction of macromolecular structural model of anthracite from Chengzhuang Coal Mine and its molecular simulation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2013,41(4):391-399.