

煤泥水中煤与不同矿物相互作用的模拟研究

宋帅, 樊玉萍, 马晓敏, 董宪姝

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 矿物界面间相互作用机理的研究对解决浮选提质增效与煤泥水难处理问题具有重要的理论指导意义, 为探索煤泥水中煤与不同矿物之间的相互作用机理, 本文采用分子动力学方法模拟研究水溶液中 Wiser 煤模型^[1]在石英、高岭石、蒙脱石矿物颗粒表面的相互作用行为, 通过对煤分子与不同矿物间相互作用运动过程分析可知, 煤泥水中石英、高岭石、蒙脱石矿物的存在, 使得具有疏水性的煤分子容易吸附于矿物表面, 黏土矿物对煤的吸附强度强于石英矿物。对吸附稳定的煤分子平衡构型进行浓度分布曲线分析可知, 煤分子中的苯环与含氧官能团更容易吸附在矿物表面, 烷基等官能团则远离矿物表面。

关键词: 石英; 高岭石; 蒙脱石; 煤; 分子模拟

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.034

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0168-06

煤泥浮选和煤泥水处理是湿法选煤中的重要环节, 采煤机械化的提高, 入选原煤煤泥比例增大, 以石英矿物及高岭石、蒙脱石为代表的黏土矿物在原煤开采洗选过程中破碎或与水接触膨胀解离形成高泥化煤泥水, 改变煤泥水的物理化学性质, 罩盖在煤颗粒表面, 严重影响细粒级煤泥浮选回收。形成的高泥化煤泥水成分复杂、粘度大, 固体悬浮物粒度细、灰分高、持水性强, 使得固液分离效果差, 选煤用水循环利用率低, 煤泥水处理变得困难, 成为选煤厂生产中的重点和难点环节^[2-5]。

矿物间界面吸附的机理研究对解决浮选提质增效与煤泥水难处理问题具有重要的理论指导意义, 学者们已给予大量研究。为实现黏土矿物颗粒界面疏水调控进而提高难沉降煤泥水处理效果, 闵凡飞等^[5-9]采用分子动力学模拟研究了煤泥水中主要微细黏土矿物颗粒高岭石及蒙脱石颗粒界面水化分子动力学特性, 来探究煤泥颗粒界面水化机理; 彭陈亮等^[4]对不同甲基胺类在蒙脱石 (001) 表面上的吸附进行密度泛函理论方法计算来探究

微细蒙脱石颗粒界面疏水改性机理; Bao L^[11]等采用 DFT 研究了不同低阶煤官能团在高岭石表面的吸附行为; MARRY 等^[15]通过分子动力学模拟研究了不同黏土矿物颗粒层间荷电特性和水化膜结构。研究方向多侧重矿物自身界面性质, 煤与单一矿物间的界面作用, 在煤与多种矿物界面作用方面研究较少。

为探索煤泥水中煤与不同矿物之间的相互作用机理, 本文采用分子动力学方法模拟研究水溶液中 Wiser 煤在石英、高岭石、蒙脱石矿物颗粒表面的相互作用行为, 构建了模拟水溶液体系中 Wiser 煤分子模型在石英表面、高岭石 (001) 面、高岭石 (00 $\bar{1}$) 面、蒙脱石 (001) 面的吸附模型, 进行模拟计算, 通过对煤分子与不同矿物间相互作用运动过程和吸附稳定煤分子平衡构型的浓度分布曲线进行分析, 考察煤分子与不同矿物颗粒表面之间的相互作用, 探讨煤分子在矿物表面的吸附机理, 为实现煤与其它矿物界面疏水调控, 解决浮选提质增效与煤泥水难处理问题提供理论依据。

收稿日期: 2019-01-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51674174); 山西省自然科学基金项目 (201601D011056)

作者简介: 宋帅 ((1992-), 男, 研究生, 主要从事煤泥水固液分离。

通讯作者: 董宪姝 (1964-), 女, 博士生导师, 主要从事煤泥水固液分离。

1 计算方法与模型

1.1 构建模型

煤岩是复杂、多变、不均一、相互交联的大分子固体^[1]，表现为一个无定形的大分子结构[1]。国内外的研究者基于物理和化学分析结果提出了许多不同的煤分子结构模型，Wiser 提出的煤分子模型因其比较合理的反映了煤分子结构被大家广泛接受认可，分子模型见图 1。本文利用 Materials Studio 8.0 软件对 Wiser 煤模型进行构建，为了进一步获得相对稳定的三维空间模型，采用量子化学方法 (DFT) 对煤大分子模型进行几何结构优化，优化后的煤大分子模型见图 2。

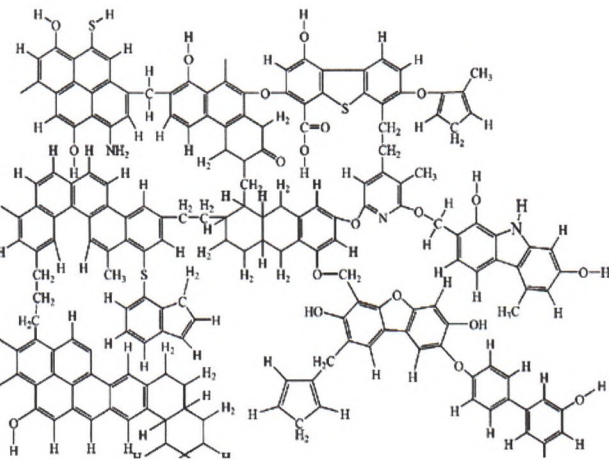


图 1 Wiser 煤分子模型
Fig. 1 Wiser coal molecular model

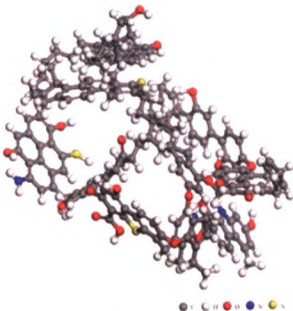


图 2 优化后的 Wiser 煤分子模型
Fig. 2 Optimized Wiser coal molecular model

利用 Visualizer 工具从数据库中导入二氧化硅晶胞模型，将其修饰为 Q3 型硅结构单元以模拟石英矿物；根据试验已知高岭石晶胞结构详细参数进行构建高岭石晶胞模型；以已试验确定晶胞结构详细参数的叶腊石晶胞构型为基础（晶胞化学

式为 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ），对其八面体层的 Al^{3+} 进行 Mg^{2+} 取代，并采用 K^+ 对层面上的负电荷进行离子中和构建蒙脱石晶胞模型^[12]。构建的三种矿物晶胞晶格参数的见表 1。

表 1 三种矿物的晶胞晶格参数
Table 1 Cellular lattice parameters of three minerals

矿物	晶格参数 /Å			晶胞角 /°		
	a	b	c	α	β	γ
Qtz	4.910	4.910	5.402	90.00	90.00	120.00
Kln	5.153	8.942	7.391	91.926	105.046	89.797
Mnt	5.169	8.962	9.351	91.03	100.37	89.75

为验证煤分子与矿物表面之间是否存在相互作用，将三种矿物的模型扩大为表面可以包含煤分子的超晶胞，以保证煤分子与矿物颗粒表面充分接触。对石英超晶胞进行切割 (001) 表面，给表面 O 原子加 H 原子实现表面羟基化 (-OH)，同时添加 Na 原子保证表面 pH 值为 7-9，满足实际煤泥水中石英颗粒表面要求。由于高岭石为 $[\text{SiO}_4]$ 四面体与 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体 1:1 型晶体结构，对高岭石的超晶胞进行切割 (001) 面与 (00 $\bar{1}$) 面作为研究对象。蒙脱石为 2:1 型层状硅酸盐结构，以蒙脱石 (001) 面作为研究对象^[13]。图 3 为不同矿物表面晶体结构。

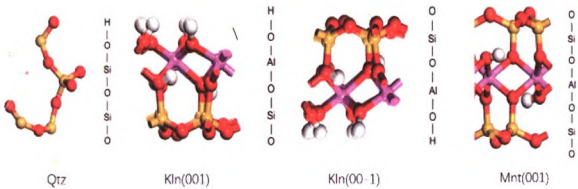


图 3 不同矿物表面晶体结构
Fig. 3 Crystal structure of different mineral surfaces

在构建好的矿物表面加上 10 nm 的真空层，并手动放置一个优化好的煤大分子，保证煤分子在三种矿物不同表面的位置一致，使用 MS 软件中 Amorphous Cell(AC) 模块的构建密度为 1.0 g/cm^3 的 4000 个水分子层，然后用 Build Layers 功能将其合并为一个包含矿物表面和水分子的模拟盒子，三种矿物的模拟盒子大小尽可能接近以减少误差，以高岭石 (001) 面为例构建的高岭石 / 煤 / 水界面模型过程见图 4。

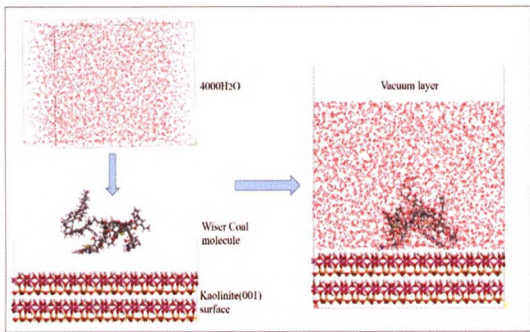


图 4 高岭石 / 煤 / 水界面模型构建方法

Fig .4 The construction method of kaolinite /coal /water interface model

1.2 计算方法

采用 Material Studio 8.0 软件的 Forcite 模块进行水溶液中 Wiser 煤模型在不同矿物表面的吸附行为的分子动力学 (MD) 模拟计算。模拟选用 PCFF-interface 力场, 在三维周期性边界条件下运用 NVT 系综, 采用 Nose 函数进行温度控制, 时间步长为 0.5 fs, 对于非键相互作用能中长期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, 截断半径采用 15 Å。采用 smart 法对吸附体系进行几何优化; 电荷选用 Forcefield assigned, 精度设置为 Ultra-fine; 对于非键相互作用能 (范德华和静电) 均采用 Atom based 求和方法 [14]。对体系进行平衡 300 ps, 每 100 fs 采集一次数据, 用于性质的计算, 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。对前 200ps 中煤分子的空间构型图进行记录, 对平衡后的吸附体系进行浓度分布曲线计算分析。

2 试验结果及分析

2.1 相互作用过程

煤泥水中煤分子在不同矿物表面吸附行为可以通过其在矿物表面相互作用过程中空间构型的变化来直观反映, 从而深入了解煤与矿物间相互作用机理。图 5 为水溶液状态下煤分子在石英表面、高岭石 (001) 面、高岭石 (00 $\bar{1}$) 面、蒙脱石 (001) 面随模拟时间变化的构型图。煤分子在石英表面、高岭石 (001) 面、高岭石 (00 $\bar{1}$) 面、蒙脱石 (001) 面以相同的方式放置进行分子动力学计算, 煤分子与大量水分子结构在矿物表面随模拟时间进行优

化。在石英颗粒表面, 煤分子随模拟时间的变化, 空间构型变化幅度大, 但仍旧有一部分分子结构与石英表面存在着紧密吸附; 在高岭石颗粒表面, 煤分子随模拟时间的变化, 煤结构中大部分的苯环与含氧官能团以平行于矿物表面的形态与矿物发生吸附, 而一部分含烷基等官能团呈现出脱离颗粒表面的形态, 煤分子的这一现象在高岭石 (001) 面强于高岭石 (00 $\bar{1}$) 面; 在蒙脱石颗粒表面, 煤分子随模拟时间的变化, 相比在石英与高岭石表面煤分子的分散态, 在蒙脱石作用下煤分子明显呈现出紧密吸附在蒙脱石表面上的状态。这是由于不同矿物表面晶体结构差异的影响造成的, 黏土矿物对煤分子的吸附强于石英这一结果也符合刘云霞, 董宪姝 [8], 匡亚莉 [2] 等在研究不同黏土矿物对煤泥水絮凝沉降影响的试验结果。

煤分子在不同矿物表面相互作用过程中空间构型的变化直接证实煤与石英、高岭石、蒙脱石颗粒间存在相互作用, 解释了煤泥水中微细粒煤与石英、高岭石、蒙脱石颗粒容易发生凝聚泥化现象, 影响浮选工艺和煤泥水处理的正常运行。同时可以得到煤分子中的含氧官能团更容易吸附在矿物颗粒表面, 烷基等官能团由于其疏水性, 易与矿物表面发生排斥作用这一结论。

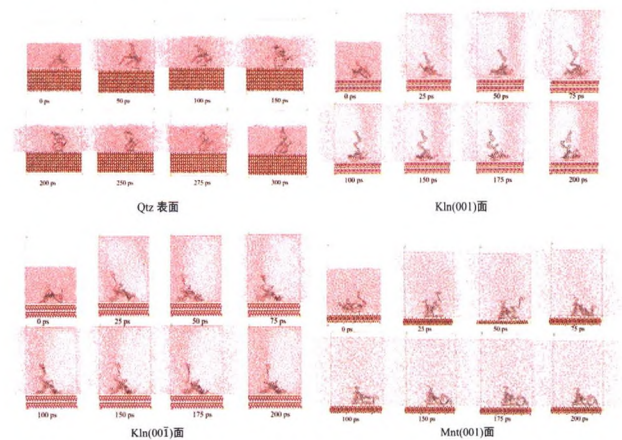


图 5 煤分子在不同矿物表面随模拟时间变化的构型

Fig .5 Configuration diagram of coal molecules on the surface of Montmorillonite (001) with simulation time

2.2 浓度分布曲线

浓度分布曲线表示为在表面法线方向上一定厚度区间中目标粒子 A 的密度与其在体系中总密

度的比值。通过分析吸附平衡时空间体系中水分子、煤分子的不同原子沿矿物表面法线方向的浓度分布，可以了解其在不同矿物表面上的空间位置差异，从而达到对煤与不同矿物间的相互作用机理探究的目的^[14]。浓度分布曲线表达式 ρ_r 为：

$$\rho_r = \frac{\rho_i}{\rho_{total}} \quad (1)$$

$i = (1, 2, 3, \dots, n)$

式中： ρ_r 为距离 r 处的粒子 A 的相对密度； ρ_i 为距离表面 r 处厚度区间的粒子 A 的密度； i 为厚度区间的分割数； ρ_{total} 为系统中粒子 A 的总密度。

图 6 为水分子 H_2O 在石英、高岭石 (001) 面、高岭石 (00 $\bar{1}$) 面、蒙脱石 (001) 面法线方向上的浓度分布曲线。从中可以看出 H_2O 在不同矿物表面法线方向上的浓度趋势呈一定相似状态。在距离表面 0 ~ 10 Å 界面处形成三个依次减弱的浓度峰。第一个浓度峰距离矿物表面法线方向约为 3 Å 处，水分子与不同矿物表面形成第一个水层，水分子主要以氢键与矿物表面发生相互作用，水层结构性强。第二个浓度峰距离矿物表面法线方向约为 6 Å 处，第三个浓度峰距离矿物表面法线方向约为 9 Å 处，之后 H_2O 的相对浓度基本趋于稳定趋势。随着距离石英、高岭石、蒙脱石表面距离的增大，水分子间的排列有序度不断减小，矿物表面对水分子的界面效应减弱，开始形成第二个、第三个逐渐减弱的水层，一直延续到距离表面约 12 Å 处，再远处接近体相水的性质。闵凡飞等^[9]在研究水分子在高岭石 (001) 面和蒙脱石 (001) 面上的界面结构和动力学行为，与本研究得出相似结果。

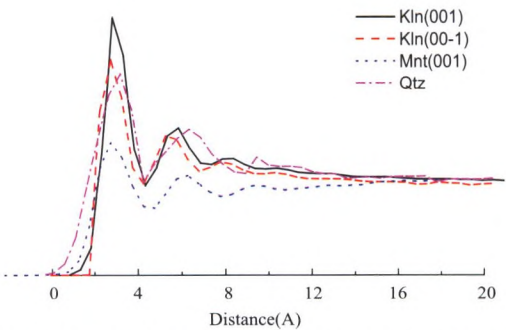


图 6 不同矿物表面法线方向上 H_2O 浓度分布曲线
Fig.6 The concentration profile of H_2O in the normal direction of different mineral surfaces

对比分析水分子在石英、高岭石、蒙脱石颗粒表面浓度分布曲线的峰位和峰强，在第一个最强峰，不同矿物的峰位相差不大，峰强呈现明显的高岭石、石英、蒙脱石由强到弱的排序。对比第二三浓度峰的峰位，形成第二个水层到矿物表面的距离同样呈现着高岭石、石英、蒙脱石由近到远的排序。石英的接触角在 0~4°，高岭石、蒙脱石作为黏土矿物，具有强的吸水性，在高泥化煤泥水中，黏土矿物吸水膨胀崩离以极细颗粒存在，在这种状态下，矿物晶体结构的差异性造成水分子在其表面吸附存在差异。总体结果表明矿物表面对水分子有强的吸附能力，并且吸附能力受矿物晶体结构影响。

图 7 为煤分子中碳链 C-C 在不同矿物表面法线方向上形成的浓度分布曲线。

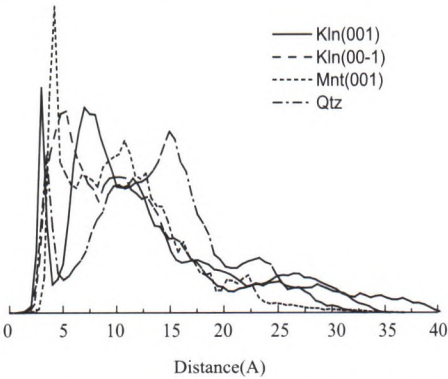


图 7 不同矿物表面法线方向上 C-C 浓度分布曲线
Fig.7 The concentration profile of C-C in the normal direction of different mineral surfaces

由图可知 C-C 在距离不同矿物表面法线方向上随着距离的增加，相对浓度开始上升，在 0~8 Å 范围内形成第一个强峰之后开始递减，然后在 8~18 Å 范围又上升形成多个连续起伏较高峰强的浓度峰，随着到矿物表面距离的增加，浓度不断下降，与煤分子在平衡稳定时的空间结构图对应。煤分子在石英、高岭石、蒙脱石表面碳链形成的第一浓度峰为煤分子与矿物表面直接作用的部分，这部分多为以苯环形式存在和包含含氧官能团的碳链，苯环结构多平行于矿物颗粒表面。由于矿物晶体结构差异，煤分子与不同矿物间的相互作用强度不同，使得之后煤分子在不同矿物表面形成具有差异的多个浓度峰，煤分子与不同矿物表面相互作用强度存在：

蒙脱石 (001) 面、高岭石 (001) 面、高岭石 (00 $\bar{1}$) 面、石英表面的强弱顺序。对于煤分子距离高岭石表面最远处碳链多为烷基等官能团, 由于其疏水性及与矿物表面的排斥作用远离矿物表面。

图 8 为煤分子中 O 原子在不同矿物表面法线方向上形成的浓度分布曲线。

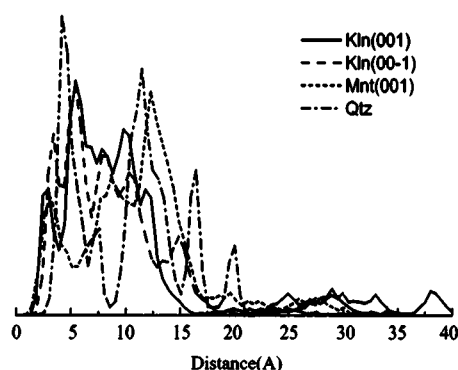


图 8 不同矿物表面法线方向上 O 原子浓度分布曲线
Fig.8 The concentration profile of O in the normal direction of different mineral surfaces

由图可知 O 原子主要集中在距离不同矿物表面法线方向上 0 ~ 15 Å 范围内, 在 15 ~ 35 Å 形成相对浓度相差不大但依次减弱峰位, 与平衡稳定时煤分子的空间结构图相对应。煤分子上的 O 原子以含氧官能团的形式存在, 距离矿物 0 ~ 15 Å 范围内 O 原子相对浓度高, 说明煤分子与不同矿物间相互作用时, 煤分子中的含氧官能团更容易吸附在矿物表面。对 O 原子距离高岭石 (001) 面、高岭石 (00 $\bar{1}$) 面、蒙脱石 (001) 面、石英表面 0~10 Å 内的浓度分别进行积分求和, 依次对应为: 129.42、120.45、98.31、77.53, 同时高岭石与蒙脱石的浓度分布曲线呈现出大体相似的态势, 石英的的浓度分布曲线则为依次峰值递减的四个峰, 这是矿物晶体结构差异造成的。

3 结 论

本文采用分子动力学方法模拟研究水溶液中 Wiser 煤模型在石英、高岭石、蒙脱石矿物颗粒表面的相互作用行为, 通过对煤分子与不同矿物间相互作用运动过程分析可知, 煤泥水中石英、高岭石、蒙脱石矿物的存在, 使得具有疏水性的煤分子容易在颗粒表面发生吸附, 黏土矿物对煤的吸附强度强于石英矿物。对吸附稳定的煤分子平

衡构型进行浓度分布曲线分析可知, 煤分子中的苯环与含氧官能团更容易吸附在矿物表面, 烷基等官能团则远离矿物表面。

参考文献:

- [1] 张双全. 煤及煤化学 [M]. 2013.
- [2] 亓欣, 匡亚莉. 黏土矿物对煤泥水处理的影响 [J]. 煤炭工程, 2013, 1(2): 102-105.
- [3] 刘炯天, 张明青, 曾艳. 不同类型黏土对煤泥水中颗粒分散行为的影响 [J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(1): 59-63.
- [4] 陈军, 闵凡飞, 刘令云, 等. 不同胺 / 铵阳离子在高岭石 (001) 面吸附的密度泛函计算 [J]. 煤炭学报, 2016, 41(12): 3115-3121.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 闵凡飞, 彭陈亮, 刘令云, 等. 微细蒙脱石颗粒界面疏水改性机理研究 [J]. 材料导报, 2017(16).
- [8] 刘云霞, 董尧姝, 樊玉萍, 等. 粒径对煤泥絮团特性及沉降效果的影响 [J]. 中国粉体技术, 2017(05): 65-69.
- [9] 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.
- [10] 李伟荣, 王恩磊, 刘令云, 等. 矿物组成对高泥化煤泥水处理的影响研究 [J]. 选煤技术, 2017(1).
- [11] Bao L, Shengyu L, Jianying G, et al. Interaction between low rank coal and kaolinite particles: a DFT simulation[J]. Applied Surface Science, 2018: S016943321831688X.
- [12] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1619-1627.
- [13] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 140(2): 114-131.
- [14] Chen J, Min F F, Liu L, et al. Experimental investigation and DFT calculation of different amine/ammonium salts adsorption on kaolinite[J]. Applied Surface Science, 2017: S0169433217312229.
- [15] MARRY V, TURQ P. Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonites[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107: 1832-1839.

(下转 102 页)

参考文献:

[1] 吴双桥,陈晓芳,许涛,等.新疆某低品位氧化铅锌矿石工艺矿物学研究[J].有色金属:选矿部分,2014,(04):1-4.
[2] 王伟之,李学军,陈丽平,等.辽宁某铜铅锌多金属硫化矿工艺矿物学研究[J].金属矿山,2014(2):83-86.
[3] 程建国.低品位微细粒氧化铅锌矿选冶工艺研究[J].矿冶工程,2013(5):106-110.
[4] 唐志中,李志伟,宋翔宇.复杂难选铜铅锌多金属矿石的选矿工艺技术改造与生产实践[J].矿冶工程,2013(2):74-77

[5] 石贵明,周意超,刘琴等.广东大尖山某铅锌多金属矿石工艺矿物学研究[J].金属矿山,2018(2):98-102.
[6] 侯俊富,赵志强,付强等.西藏某银铅多金属矿石工艺矿物学研究[J].矿产综合利用,2018(2):70-76.
[7] 徐寒冰,李茂林,黄业豪.广东某铅锌矿工艺矿物学研究[J].矿产综合利用,2017(1):76-80.
[8] 敖顺福.我国铅锌矿中伴生银的选矿特征及其强化浮选回收技术进展[J].中国矿山工程,2017(5):17-22.
[9] 陆薇宇,温静娴.俄罗斯某锡铅锌矿工艺矿物学研究[J].云南冶金,2016(4):10-14.

Application of Technological Mineralogy for a Lead-zinc Ore in Qinghai

Chen Pan, Xiong Xin, Ying Yongpeng, Li Linqing,

(Qinghai Province Geology Ore Test Application Center ,Xining, Qinghai,China)

Abstract: Through multi-element analysis, XRF, XRD, phase analysis, electron probe, grain size analysis and other measurements, the comprehensive technological mineralogy was carried out to identify the mineral composition, chemical composition, symbiotic and assorted relation, grain composition and dissemination characteristics. The results showed that lead-zinc mine was mainly dominated by galena, massicot, sphalerite and marmatite, the silver mineral was mainly to stephanite and pyrargyrite, gangue minerals were mainly to quartz, chlorite, sericite and kaolinite. The results could provide references for the high development and utilization of this lead-zinc mineral resource.

Keywords: Technology mineralogy; Ag-Pb-Zn deposits; Dissemination characteristics; Symbiotic and assorted relation

////////////////////////////////////
(上接 172 页)

Simulation Study on Interaction between Coal and Different Minerals in Coal Slurry

Song Shuai, Fan Yuping, Ma Xiaomin, Dong Xianshu

(Taiyuan University of Technology, School of Mining Engineering, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: The study of the interaction mechanism between mineral interfaces has important theoretical significance for solving the problem of improving the efficiency of flotation and improving the treatment of coal slurry. In order to explore the interaction mechanism between coal and different minerals in coal slurry, this paper uses molecular The kinetic method was used to simulate the interaction behavior of the Wiser coal model in the aqueous solution on the surface of quartz, kaolinite and montmorillonite mineral particles. The analysis of the interaction process between coal molecules and different minerals shows that quartz and kaolin in coal slurry water The presence of stone and montmorillonite minerals makes the hydrophobic coal molecules easily adsorb to the mineral surface, and the clay minerals have stronger adsorption strength to coal than quartz minerals. The concentration distribution curve analysis of the equilibrium configuration of coal molecules with stable adsorption shows that the benzene ring and the oxygen-containing functional group in the coal molecule are more easily adsorbed on the surface of the mineral, and the functional groups such as the alkyl group are far away from the mineral surface.

Keywords: Quartz; Kaolinite; Montmorillonite; Coal; Molecular simulation