

水分子在伊利石表面的吸附作用机理分析

邱鸿鑫, 陈浙锐, 王光辉

中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116

摘要: 作为煤炭分选的重要化工分离技术, 浮选过程中伊利石的水化会对分选效果造成极大影响。为研究伊利石 (001) 面和 (001) 面对水分子的吸附机理, 使用 Materials Studio 软件对水分子在伊利石表面吸附位点预测与模拟计算, 应用 Multiwfn 软件得到了水分子吸附前后伊利石表面静电势, 并对吸附前后的电子态密度进行分析。结果表明: 在伊利石表面硅氧环上, 氧原子附近含有大量静电势极值点, 水分子中的氢原子易于受到电负性更大的氧原子吸引, 从而形成氢键, 且更易吸附到 IN-K-001 面, 水分子的吸附提升了伊利石表面静电势, 吸附后体系能量降低, 且为后续水化提供了更多吸附活性位点。

关键词: 分子模拟; 浮选; 吸附; 表面; 分子静电势; 态密度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.034

中图分类号: TD94 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0197-07

伊利石是影响煤炭浮选效果的主要粘土型矿物, 在水中极易泥化, 形成大量的带有负电荷的粘土颗粒, 且具有强亲水性, 易吸附水分子, 在颗粒表面形成水化层, 降低浮选效率, 消耗大量浮选药剂, 因此, 研究伊利石与水分子的吸附具有重要意义。

随着分子动力学与量子化学的兴起, 当前在探究矿物水化吸附机理上被广泛应用。王进等^[1-3]通过动力学模拟分析了钠蒙脱石的水化膨胀与层间结构特征; Wang 等^[4]应用分子动力学模拟云母表面水化膜的形成; Kerisit 等^[5]通过分子动力学模拟了正长石的水化过程, 得到了扩散系数的变化规律; 陈攀等^[6]研究了季铵盐在高岭石 (001) 面的吸附; Alvin 等^[7]使用第一性原理研究了蒙脱石 (001) 面, 发现含有的羟基对水分子吸附有着明显作用; 彭陈亮等^[8-9]研究了水分子在蒙脱石表面

的吸附, 解释了吸附主要是由静电相互作用产生; Long 等^[10-11]使用 DFT 模拟了水分子对黄药在闪锌矿与方铅矿上吸附位点的影响; 韩永华等^[12-13]研究了羟基钙离子对硅酸钠药剂在高岭石表面的吸附影响, 确定了其吸附机理; 何满潮、方志杰等^[14-15]通过掺杂 Fe/Mg/Al 等对蒙脱石的晶胞进行了研究; Bains 等^[16]对粘土矿物水化膨胀进行了分子动力学模拟; Zhu 等^[17]对 TCDD 在蒙脱石上的吸附进行了动力学模拟; Zhao 等^[18]利用量子化学模拟了 Cu、Pb、Ni 和 Hg 在高岭石表面的吸附构型; Michalkova 等^[19]研究了有机小分子在高岭石表面的吸附构型。

为了解释水分子在伊利石表面吸附机理, 本文选择从微观层面, 使用 Materials Studio 软件, 预测了水分子的初始吸附位点, 确定了稳定吸附构型, 可视化的展示了水分子吸附位置, 研究了

收稿日期: 2019-05-05

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金 (2014QNB14)

作者简介: 邱鸿鑫 (1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向矿物加工过程模拟。

通信作者: 王光辉 (1983-), 男, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为矿物加工过程模拟。E-mail: 726400860@qq.com。

水分子吸附前后的伊利石表面分子静电势变化，通过态密度与布居分析说明了水分子的吸附机理。

1 模型选择优化与计算

1.1 模型优化

伊利石是一种类似于云母的层状结构的粘土矿物，属于单斜晶系的硅酸盐矿物，文章选择由 Drits 与 Zviagina 构建的伊利石原胞模型^[20]，呈现 2:1 型结构单元层的二八面体型，其中上下层均是铝、氧和硅形成的多面体，中间层是由钾离子填充，以补充晶胞中的阳离子，沿 Z 轴方向的晶胞单元，含有 Al-O-Si-O-K-O-Si-O-Al 共 9 层原子，价电子分别是 Al 3s²3p¹、O 2s²2p⁴、Si 3²3p²、K 4s¹。

通过 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块对原胞和水分子（水分子置入 15×15×15×15×10³ nm 的晶胞中）进行几何优化，采用梯度泛函 (GGA) 的 PBE 模块进行优化计算，使用 Grimme 消除色散力影响，截断能选择 340 eV，k 点选择 Gamma，设置自洽场的收敛精度为 2×10⁻⁶ eV/atom，设定几何优化标准：原子之间的最大作用力 0.05 eV/Å，原子之间的最大应力 0.1 GPa，体系的能量变化 2×10⁻⁵ eV/atom，优化后的结构见图 1、2。

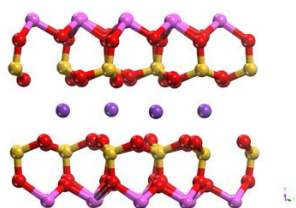


图 1 优化后伊利石主视
Fig.1 Optimized illite main view

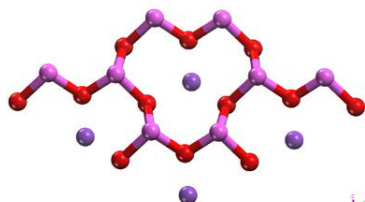


图 2 优化后伊利石俯视
Fig.2 Optimized illite top view

对优化后的伊利石晶胞，使用 Materials Studio 软件中的 Cleave Surface 模块对优化后的伊利石沿 001 切分，切分面分为含有钾离子 (IN-K-001) 与不含钾离子 (None-K-001) 两个表面，为了消除周期性的边界影响，各添加 3 nm 的真空层。

1.2 伊利石表面静电势

静电势适合用于分析由静电主导的弱相互作用，可以定性了解体系哪个部位更易发生静电相互作用。分子表面不同区域的静电势大小可以通过不同颜色来体现，分子之间易以静电势互补相结合，即一个分子表面静电势正值区域倾向于接触其他分子表面静电势负值区域，且数值反差越大，相互作用越强，这样能最大程度降低整体能量。

通过 Multiwfn^[21] 软件可以计算出分子表面静电势的极大值点与极小值点的位置和数值，根据位置信息可以预测相互作用的位点，而数值可以判断静电相互作用强度，可以进行定量分析，其中青色代表极小值点，橘色代表极大值点。见图 3、4。

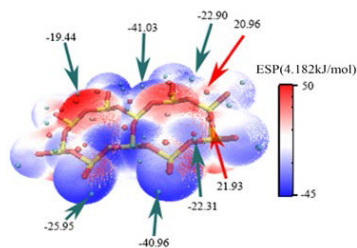


图 3 IN-K-001 面表面静电势
Fig.3 IN-K-001 surface electrostatic potential

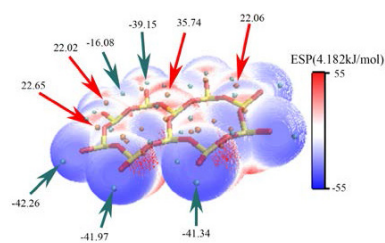


图 4 None-K-001 面表面静电势
Fig.4 None-K-001 surface electrostatic potential

1.3 水分子吸附位点预测

使用 Adsorption Locator 模块对水分子在伊利石 001 (001) 面的较佳吸附位点进行模拟计算，

得到水分子初始吸附位点，见图5、6。

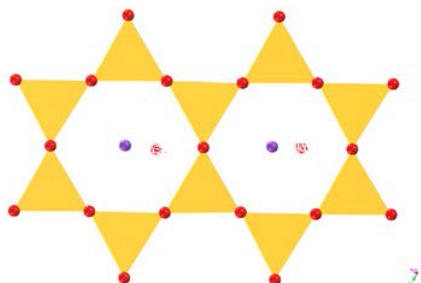


图5 IN-K-001面吸附位点俯视

Fig. 5 Top view of the IN-K-001 surface adsorption site

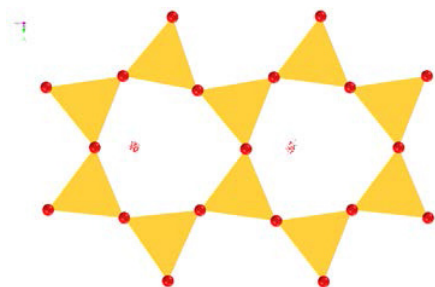


图6 None-K-001面吸附位点俯视

Fig. 6 Top view of the None-K-001 surface adsorption site

2 结果分析

2.1 吸附能计算

当水分子在伊利石表面发生吸附作用时，整个体系将释放能量，即吸附能，计算公式如下：

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{after}} - E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{illite}} \quad (1)$$

其中， E_{ads} 代表水分子吸附到伊利石 001 表面的吸附能，为负值，说明反应可以自发进行，数值越小，反应越稳定，相反，若为正值，则反应无法正常进行， E_{after} 代表水分子在伊利石表面稳定吸附时的体系总能量， $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 与 E_{illite} 分别表示未发生吸附前，通过优化的水分子与伊利石表面的体系总能量。

表1 水分子吸附于伊利石表面的吸附能

Table 1 Adsorption energy of water molecules adsorbed on the surface of illite

		吸附前能量 /eV	吸附后能量	吸附能 /eV
水	-	-468.830	-	-
伊利石	IN-K	-26344.597	-26815.293	-1.866
	None-K	-26345.483	-26815.056	-0.743

见表1，水分子吸附在伊利石 IN-K-001 面的吸附能为 -1.866eV，对比水分子在伊利石 None-K-001 面吸附能更低，说明水分子吸附于伊

利石 IN-K-001 面更稳定，说明伊利石解离后 IN-K-001 面亲水性更强，水分子会优先吸附于伊利石 IN-K-001 面。

2.2 吸附构型与 Mulliken 布居分析

通过对预测的初始吸附模型的结构优化，得到水分子在伊利石 IN-K-001 面与 None-K-001 面上的稳定吸附构型，吸附结果见图7、图8。

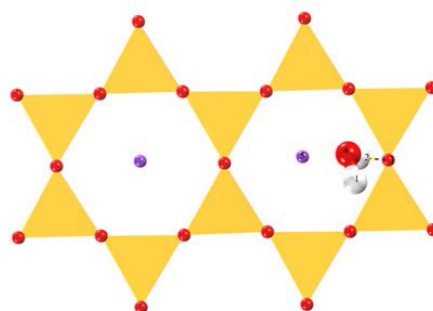


图7 IN-K-001面稳定吸附构型俯视

Fig. 7 Top view of the IN-K-001 surface stable adsorption configuration

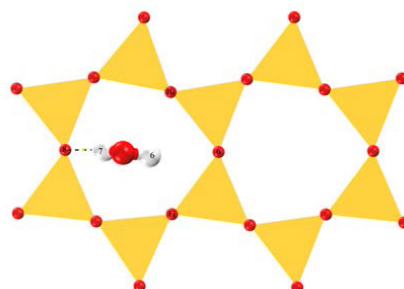


图8 None-K-001面稳定吸附构型俯视

Fig. 8 Top view of the None-K-001 surface stable adsorption configuration

见图7，水分子垂直于伊利石表面，其中一个氢原子 H₂ 朝下，与伊利石 IN-K-001 面一个氧原子 O₃ 形成了氢键。而氧原子 O₄ 虽然受钾离子 K₅ 静电吸引，却并未形成配位键，见图8，水分子中两个 H 原子均朝下垂直于伊利石 None-K-001 面，但是只有其中一个氢原子 H₇ 与氧原子 O₈ 形成了氢键。

Mulliken 布居分析即通过对原子间的电荷进行平均划分，从而得到每一个原子的净原子布居和重叠布居，以此来作为原子间成键判断的一种方法依据，其取值范围为 [0, 1]。当电荷重叠的越多，

则布居值越大，成键的共价性越强；当布居值为 0 时，则并未成键。

表 2 水分子吸附后的 Mulliken 布居分析

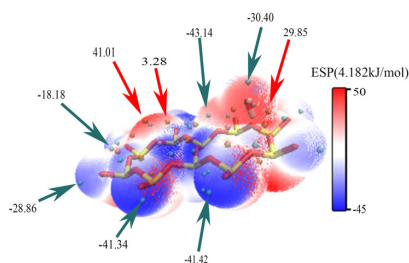
Table 2 Mulliken population analysis after adsorption of water molecules

		IN-K-001		None-K-001		
		布居	键长 / nm	键	布居	键长 / nm
吸	H ₁ -O ₃	-0.00	0.299	H ₆ -O ₉	-0.00	0.299
附	H ₂ -O ₃	0.08	0.180	H ₇ -O ₈	0.01	0.231
后	O ₄ -K ₅	-0.00	0.286	H ₆ -O ₁₀	-0.00	0.280
	-	-	-	H ₆ -O ₁₁	-0.00	0.278

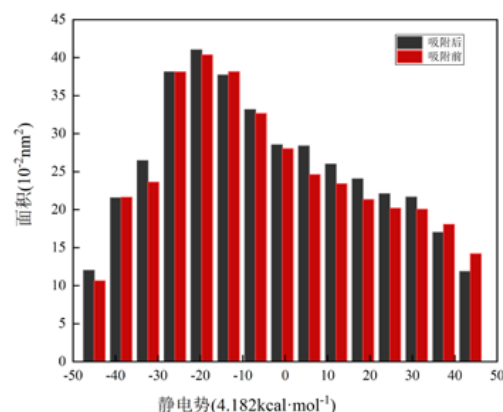
见表 2，在 IN-K-001 面，水分子中的氢原子 H₁ 与表面氧原子 O₃ 的布居值为 0，键长较大，说明并无成键作用，而氢原子 H₂ 与表面氧原子 O₃ 布居值较大，达到了 0.08，成键作用较为明显，形成了一条键长为 0.180 nm 的氢键。在 None-K-001 面，水分子中的氢原子 (H₆、H₇) 与表面氧原子 (O₈、O₉) 之间的布居值分别是 0 与 0.01，前者未成键，后者数值较小，形成了键长为 0.231 nm 的氢键，键能与键长都较在 IN-K-001 面形成的氢键弱。是因为存在钾离子的影响，虽然水分子中的 O 原子与钾离子之间的布居值为 0，并无成键作用，但是受钾离子的静电作用影响，水分子中的氧原子向钾离子附近靠近。

2.3 吸附后表面静电势分析

见图 3、4，在未发生吸附前，伊利石表面的静电势极值点都分布在电负性较大的表面 O 原子附近，主要因为表面 O 原子的孤对电子对静电势有较大的负贡献，这说明表面 O 原子相较于表面 Si 原子更容易与水分子形成以静电相互作用为主的吸附。而由于钾离子的存在，IN-K-001 面的极大值点数量比 None-K-001 面的极大值点数少。

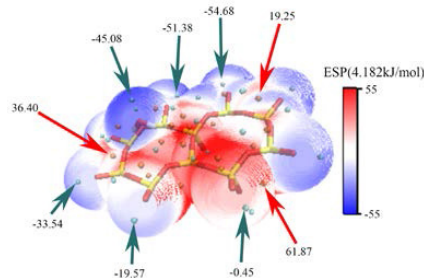


(a) 水分子吸附后表面静电势

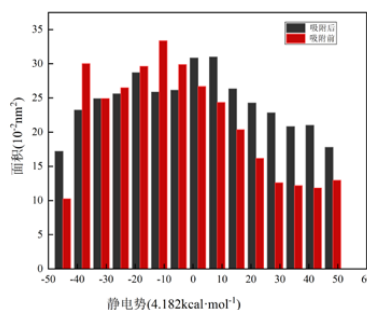


(b) 水分子吸附前后静电势定量分布

图 9 IN-K-001 面水分子吸附后静电势图与定量分布
Fig. 9 Electrostatic potential map and quantitative distribution diagram of IN-K-001 surface water molecule adsorption



(a) 水分子吸附后表面静电势



(b) 水分子吸附前后静电势定量分布

图 10 None-K-001 面水分子吸附后静电势图与定量分布
Fig. 10 Electrostatic potential map and quantitative distribution diagram of No-K-001 surface water molecule adsorption

见图 9、图 10，在水分子吸附后，伊利石 001 面和 001 面的静电势极值点数量增多，水分子吸附部分红色区域均呈增大趋势，而未吸附部分静电势变化不大。见图 10 (b)，在 None-K-001 面，静电势为正值区域，167.28~209.10 kJ/mol 区域面积增加最多，而在 IN-K-001 面，增长趋势并不大，这可能因为水分子本身是一个极性分子，在吸附之后，钾离子会与水分子中的氧原子产生弱相互

作用，从而减缓了整体的静电势增加。

2.4 电子态密度与电荷分析

电子态密度是能带结构的一个可视化结果，能够反映单位能量间隔内的电子态数目，其中处于EF（费米能级）附近的电子最为活跃，所以可以通过分析各原子的电子态密度，了解各原子的分波成键情况。

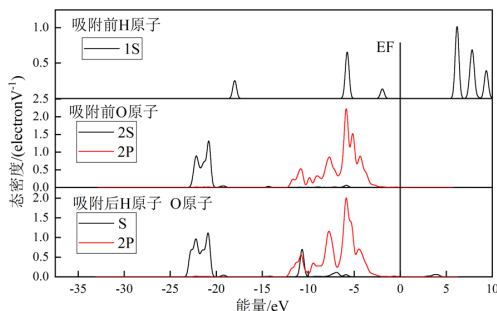


图 11 IN-K-001 面电子态密度
Fig. 11 IN-K-001 surface electronic density

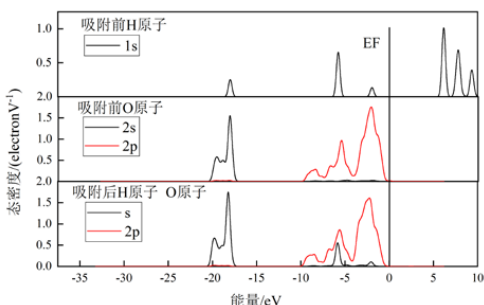


图 12 None-K-001 面电子态密度
Fig. 12 None-K-001 surface electronic density

见图 11、12，在水分子吸附之前，水分子中 H 原子的 1s 轨道处在 EF 附近，态密度较高，具有较大的反应活性，而在水分子吸附之后，水分子中 H 原子与表面 O 原子的处在 EF 附近的电子态密度都降低（主要是表面氧原子的 2p 轨道），说明吸附完成后整体的能量降低，体系更加稳定，也印证了静电势的分析。

见图 11，在 -12.4 eV~5 eV 附近，H 原子的 1s 轨道与 O 原子的 2p 轨道存在较多的重叠，具有较强的成键作用，而在 2.3 eV~5 eV 范围内，则存在着反键作用，但是作用强度低于成键效果。见图 12，在 -7.2 eV~5.3 eV 附近存在着成键作用，形成了较弱的氢键，有利于水分子的吸附。

表 3 水分子在 IN-K-001 面吸附前后原子的 mulliken 电荷分析

Table 3 Analysis of mulliken charge of atoms before and after adsorption of water molecules on IN-K-001 surface

原子	吸附状态	s	p	电荷 /eV	
IN-K-001	H ₁	Before	0.47	-	0.53
		After	0.47	-	0.53
	H ₂	Before	0.48	-	0.52
		After	0.63	-	0.37
O ₃	Before	1.85	5.35	-1.20	
	After	1.84	5.33	-1.18	

表 4 水分子在 None-K-001 面吸附前后原子的 mulliken 电荷分析

Table 4 mulliken charge analysis of atoms before and after adsorption of water molecules on the None-K-001 surface

原子	吸附状态	s	p	电荷 /eV	
IN-K-001	H ₆	Before	0.47	-	0.53
		After	0.47	-	0.53
	H ₇	Before	0.48	-	0.52
		After	0.49	-	0.51
O ₈	Before	1.83	5.35	-1.18	
	After	1.84	5.33	-1.17	

表 3、4 可知，当水分子吸附到伊利石表面时，成键处氧原子荷负电荷均减少，相应的与之吸附的 H 原子荷正电荷数也减少了，结合电子态密度分析可知，并未形成化学键，没有产生电子的转移，而仅仅是形成了电子的聚集。

3 结论

(1) 通过模拟水分子在伊利石 IN-K-001 面与 None-K-001 面的吸附，确定了水分子在伊利石表面主要是以氢键为主的物理吸附。

(2) 伊利石表面静电势负值区域面积大于静电势为正的区城，极小值点个数大于极大值点个数，氧原子附近存在着大量的极值点，这有利于水分子的吸附。水分子吸附后，伊利石表面静电势值较大的红色区域面积增大，吸附活性位点增加。

(3) 水分子在伊利石表面稳定吸附后，水分子中的氢原子与表面氧原子之间发生了电子的聚集，电子态密度整体降低，整个体系的能量降低，导致水分子的吸附更加稳定。

参考文献:

- [1] 王进, 曾凡桂, 王军霞. 钠蒙脱石水化膨胀和层间结构的分子动力学模拟 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 996-1001.
Wang J, Zeng F G, Wang J X. Molecular Dynamics Simulation of Hydration Expansion and Interlayer Structure of Sodium Montmorillonite [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2005, 33(8): 996-1001.
- [2] 王进. 蒙脱石层间结构的分子力学和分子动力学模拟研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2005. 6-1001.
Wang Jin. Molecular mechanics and molecular dynamics simulation of interlayer structure of montmorillonite [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2005. 6-1001.
- [3] 王进, 曾凡桂, 王军霞. 锂-钠-钾水化蒙脱石层间结构的分子动力学模拟 [J]. 化学学报, 2006, 64(16): 1654-1658. 124
Wang J, Zeng F G, Wang J X. Molecular Dynamics Simulation of Interlayer Structure of Lithium- sodium- and Potassium Hydrated Montmorillonite [J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(16): 1654-1658. 124
- [4] Wang J, Kalinichev A G, Kirkpatrick R J, et al. Structure, Energetics, and Dynamics of Water Adsorbed on the Muscovite (001) Surface: A Molecular Dynamics Simulation [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(33): 15893-15905.
- [5] Kerisit S, Liu C. Molecular Simulations of Water and Ion Diffusion in Nanosized Mineral Fractures [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(3): 777-782.
- [6] 陈攀, 孙伟, 岳彤. 季铵盐在高岭石 (001) 面上的吸附动力学模拟 [J]. 中国矿业大学学报, 2014, 43(2): 294-299
Chen Pan, Sun Wei, Yue Wei. Study on Adsorption Kinetics of Quaternary Ammonium Salt on Kaolinite (001) Surface [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2014, 43(2): 294-299
- [7] Alvim R S, Miranda C R. First Principles Characterization of Silicate Sites in Clay Surfaces. [J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2015, 17(7): 4952-4960.
- [8] Peng C, Min F, Liu L, et al. A Periodic DFT Study on Adsorption of Water on Sodium-montmorillonite (001) Basal and (010) Edge Surface [J]. Applied Surface Science, 2016, 387: 308-316.
- [9] Peng C, Min F, Liu L, et al. The Adsorption of Ca OH⁺ on (001) Basal and (010) Edge Surface of Na - Montmorillonite: a DFT Study [J]. Surface & Interface Analysis, 2016.
- [10] Long X H, Chen Y, Chen J H, et al. The Effect of Water Molecules on the Thiol Collector Interaction on the Galena (Pb S) and Sphalerite (Zn S) Surfaces: A DFT Study [J]. Applied Surface Science, 2016, 389: 103-111.
- [11] Long X H, Chen J H, Chen Y. Adsorption of Ethyl Xanthate on Zn S(110) Surface in the Presence of Water Molecules: A DFT Study [J]. Applied Surface Science, 2016, 370: 11-18.
- [12] Han Y H, Liu W, Chen J. DFT Simulation of the Adsorption of Sodium Silicate Species on Kaolinite Surface [J]. Applied Surface Science, 2016, 370: 403-409
- [13] 韩永华, 刘文礼, 陈建华, 等. 羟基钙在高岭石两种 (001) 晶面的吸附机理 [J]. 煤炭学报, 2016, 41(2): 743-750
Han Y H, Liu W L, Chen J H, et al. Adsorption Mechanism of Hydroxycalcium on Two (001) Crystal Planes of Kaolinite [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(2): 743-750
- [14] He M C, Fang Z J, Zhang Ping. Atomic and Electronic Structures of Montmorillonite in Soft Rock [J]. Chinese Physics B, 2009, 23(25): 2933-2941
- [15] He M C, Fang Z J, Zhang P. Theoretical Studies on Defects of Kaolinite in Clays [J]. Chinese Physics Letters, 2009, 26(5): 262-265
- [16] Bains A S, Boek E S., Coveney P V, et al. Molecular Modelling of The Mechanism of Action of Organic Clay-Swelling Inhibitors [J]. Molecular Simulation, 2001, 26(2): 101-145.
- [17] Zhu R, Hu W, You Z, et al. Molecular Dynamics Simulation of TCDD Adsorption on Organo-montmorillonite [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2012, 377(1): 328-333
- [18] Zhao J, He M C. Theoretical Study of Heavy Metal Cd, Cu, Hg, and Ni(II) Adsorption on the Kaolinite(001) Surface [J]. Applied Surface Science, 2014, 317: 718-723.
- [19] Michalkva A, Tunega D, Nagy L T. Theoretical Study of Interactions of Dickite and Kaolinite with Small Organic Molecules [J]. Journal of Molecular Structure Theochem, 2002, 581(1): 37-49.
- [20] Drits V A, Zviagina B B, Mccarty D K, et al. Factors Responsible for Crystal-chemical Variations in the Solid Solutions from Illite to Aluminoceladonite and from Glauconite to Celadonite [J]. American Mineralogist, 2010, 95(2): 348 - 361.
- [21] Lu T, Chen F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.

(下转 196 页)

Reynolds numbers[J]. J Collint Sci, 1983,94(2):328-335.

[12] 张世杰, 刘文礼, 赵树凯, 等. 浮选气泡粒度分布规律[J]. 煤炭学报, 2015,40(2):445-449.

Zhang S J, Liu W L, Zhao S K, et al. Particle Size Distribution

of Flotation Bubbles [J]. Journal of Coal, 2015,40 (2) : 445-449.

[13] Krishna R. Ellenberger J. Gas holdup in bubble column reactor operating in the churn-turbulent flow regime[J]. AIChE Journal, 1996, 42(9): 2627-2634.

Bubble Generation Characteristics of A new type of Flotation Column

Liang Bing, Han Miaomiao, Han Jikang, Wang Weizhi

(College of Mining and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: In the self-designed flotation column simulation system, the foaming characteristics of the bubble generator of a new type of flotation column - microbubble countercurrent contact flotation column are systematically studied. The bubble generated by the bubble generator is taken as the research object, and the bubble image is obtained by the high speeds camera recorder. The image processing software is used to extract and count the bubble diameter and velocity. The bubble density and bubble size distribution characteristics of the bubble generator under different aeraton conditions are investigated, and the correspondence between the size and velocity of the bubble generation is explored. The results prove that, the average diameter of the bubble increases, the bubble size distribution can becomes wider, and the number of microbubbles can decreases with the increase of the aeration. When the aeration amount is $Q=4$ L/ min, the bubble size distribution is uniform and sufficient microbubbles are generated. The rate of bubble rise depends mainly on the amount of gas and the size of the bubble. Based on the experimental data analysis, the exponential relationship between the rate of bubble rise and the size of the bubble generator generated by the flotation column is proposed.

Keywords: Bubble generator; Flotation column; Aeration rate

////////////////////////////////////
(上接 202 页)

Analysis of Adsorption Mechanism of Water Molecules on Illite Surface

Qiu Hongxin, Chen Zherui, Wang Guanghui

(School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: As an important chemical separation technology for coal sorting, the hydration of illite during the flotation process will have a great impact on the sorting effect. In order to study the adsorption mechanism of water molecules on illite (001) and (001), the adsorption site prediction and simulation calculation of water molecules on illite surface were carried out using Materials Studio software. The surface potential of illite before and after adsorption of water molecules was obtained by Multiwfn software, and electronic of states before and after adsorption were analyzed. The results show that on the surface of illite, the oxygen atom contains a large number of extreme points of electrostatic potential. The hydrogen atoms in the water molecule are easily attracted by oxygen atoms with higher electronegativity, thus forming hydrogen bonds and being more easily adsorbed. On the IN-K-001 surface, the adsorption of water molecules enhances the electrostatic potential of the illite surface, and the energy of the system decreases after adsorption, and provides more adsorption active sites for subsequent hydration.

Keywords: Molecular simulation; Flotation; Adsorption; Surface; Molecular electrostatic potential; State density