

水合阳离子对煤泥矿物颗粒表面水化的影响机理

闵凡飞, 束庆东, 陈 军, 刘春福, 凌云嘉

(安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘 要:为探索水合阳离子对煤泥矿物颗粒表面水化的微观影响机理,以煤泥中主要矿物高岭石和石英为研究对象,依据煤泥水溶液环境构建了 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 及 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 两种煤泥水中常见的水合阳离子构型,并采用密度泛函理论对这2种水合阳离子在高岭石(001)面、(00 $\bar{1}$)面和 α -石英(001)面的单一吸附及与水分子间的竞争吸附进行了模拟计算。模拟结果表明,单一水合阳离子在3种表面的吸附能均比水分子的吸附能低出50%以上,其在矿物表面的吸附稳定性顺序为: α -石英(001)面>高岭石(001)面>高岭石(00 $\bar{1}$)面;在竞争吸附作用下,竞争稳定构型的吸附能比单一水合阳离子在高岭石、石英表面上的吸附能低出34%~57%,其中2种吸附条件下 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 构型均比 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 构型更稳定。水合阳离子在3种表面上单一吸附时,与表面形成强氢键作用,比水分子与高岭石、石英表面间的氢键作用更强,2种水合阳离子在矿物表面的氢键强弱顺序均为:高岭石(001)面> α -石英(001)面>高岭石(00 $\bar{1}$)面;在竞争吸附作用下, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与矿物表面间的氢键作用增强, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 与矿物表面间的氢键作用减小;由于氢键作用不能完全对应吸附能的变化,经分析可知,吸附构型中存在静电作用,水合阳离子单一吸附构型中的静电作用比水分子吸附时更强,而在竞争吸附作用下,水合阳离子与矿物表面间静电作用增强,同时 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 比 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与对应矿物表面间的静电作用更强。由于水合阳离子在高岭石、石英表面的强吸附作用,导致煤泥颗粒脱水更加困难,同时可能增加颗粒间的水化斥力,从而导致颗粒在煤泥水中分散更稳定。

关键词:煤泥颗粒;表面水化;水合阳离子;高岭石;石英;密度泛函理论

中图分类号:TD94;X752 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2024)02-1111-12

Influence mechanism of hydrated cations on surface hydration of slime mineral particles

MIN Fanfei, SHU Qingdong, CHEN Jun, LIU Chunfu, LING Yunjia

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: To elucidate the microscopic mechanisms underlying the impact of hydrated cations on the surface hydration of slime mineral particles (specifically, kaolinite and quartz, the primary minerals in slime), this study focused on constructing two common hydrated cations in slime water: $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ and $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$. Using density functional theory, the adsorption of these two hydrated cations on the surfaces of kaolinite (001), (00 $\bar{1}$) and α -quartz (001), as well as their competitive adsorption with water molecules were simulated. The simulation results revealed that the adsorption energy of hydrated cations on all three surfaces was over 50% lower than that of water molecules. The adsorption stability on mineral surfaces was as follows: α -quartz (001) surface > kaolinite (001) surface > kaolinite (00 $\bar{1}$) surface. The adsorption energy

收稿日期:2023-10-14 修回日期:2023-12-10 责任编辑:钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1280

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52274251, 52174233);中国博士后科学基金特别资助项目(2022T150001)

作者简介:闵凡飞(1969—),男,安徽濉溪人,教授,博士生导师,博士。E-mail: fmin@aust.edu.cn

引用格式:闵凡飞,束庆东,陈军,等.水合阳离子对煤泥矿物颗粒表面水化的影响机理[J].煤炭学报,2024,49(2):1111-1122.

MIN Fanfei, SHU Qingdong, CHEN Jun, et al. Influence mechanism of hydrated cations on surface hydration of slime mineral particles[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(2): 1111-1122.



移动阅读

of the competitively stable configuration was 34%–57% lower than that of a single hydrated cation on kaolinite and quartz. Additionally, the $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ configuration exhibited a greater stability than the $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ configuration under both adsorption conditions. When the hydrated cations adsorbed onto three surfaces, strong hydrogen bonds formed with surface, surpassing the strength of hydrogen bonds between water molecules and kaolinite/quartz surfaces. The hierarchy of hydrogen bonds between two hydrated cations on mineral surfaces was as follows: kaolinite (001) surface > α -quartz (001) surface > kaolinite (00 $\bar{1}$) surface. Under a competitive adsorption, the hydrogen bond between $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ and mineral surface strengthened, while the bond between $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ and mineral surface weakened. Although hydrogen bonding did not entirely correlate with changes in adsorption energy, electrostatic interactions in the adsorption configuration were identified. The electrostatic interaction in the single adsorption configuration of hydrated cations proved stronger than that in water molecular adsorption. Under a competitive adsorption, the electrostatic interactions between hydrated cations and mineral surfaces intensified, with $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ demonstrating stronger interaction than $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$. Given the robust adsorption of hydrated cations on the surfaces of kaolinite and quartz, the dehydration of slime particles becomes more challenging. This could increase hydration repulsion between particles, resulting in a more stable dispersion of particles in slime water.

Key words: slime particles; surface hydration; hydrated cation; kaolinite; quartz; density functional theory

高灰细粒是造成矿山废水沉降/脱水困难的主要原因。采矿机械化程度的提高和矿物品位的下降,导致尾矿泥化程度提高;高岭石、石英作为高泥化煤泥水中典型的高灰细粒,在水溶液中的强电负性^[1-3]、高比表面积和易水化特性加剧了煤泥水等矿山废水沉降/脱水处理的难度。添加电解质凝聚剂和高分子絮凝剂常规处理手段难以实现微细粒高灰煤泥水的高效处理^[1]。此外,由于矿物自身的离子溶出、补加水携带和凝聚剂添加等因素导致矿浆中不可避免存在金属离子^[2]。金属离子在矿物表面上的吸附可改变其表面电性及水分子、药剂的吸附状态,这对煤泥浮选、煤泥水澄清沉降及煤泥脱水均有显著影响^[3]。如 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 等离子,通过静电作用吸附到颗粒表面,中和部分表面电荷,压缩双电层厚度,降低颗粒表面的 Zeta 电位,一定程度上可影响颗粒间的凝聚及分散特性^[4]。电负性较强的多价金属离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等,易发生水解和水化现象,离子在水溶液中的存在形式受 pH 影响较大,如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等在碱性溶液中主要以羟基络合物和氢氧化物沉淀形式存在,导致离子与颗粒间的作用不再是单一吸附作用,而是静电吸附、羟基络合吸附及氢氧化物沉淀吸附等多种作用形式的耦合作用^[5]。当离子浓度增加时,会导致微细颗粒表面等电点向碱性方向移动,继续增大离子浓度甚至会导致颗粒表面电荷发生反转,从而增大了颗粒间的静电排斥力,不利于微细颗粒间的聚集和沉降^[6-8]。因多源引入及洗选过程中的富集,导致选煤厂的循环水中 Na^+ 和 Ca^{2+} 含量相对较高^[2],明晰其在溶液中的存在形式及其与煤泥水中典型高灰细粒的相互作用是实现煤泥水高效处理的理论基础。

高岭石、石英等亲水性矿物在溶液中其颗粒表

面易水化形成水化膜,而水化膜的性质(结构、厚度及扩散性等)易受溶液中离子的影响^[9]。金属离子常以水合离子的形式存在于水溶液中,对氢键结构及离子、水分子的扩散特性产生一定的影响^[10-11]。VAKARELSKI 等^[12]研究发现 Li^+ 和 Na^+ 吸附在颗粒表面之后,颗粒表面水化层厚度大,但结构性不强;而 K^+ 和 Cs^+ 吸附后的情况相反,颗粒表面形成的水化膜厚度小,但结构性较强。LIU 等^[13]研究表明水化层中水分子的密度随电解质浓度的增大而增大。有关价态不同的电解质离子,宋少先等^[14]研究发现离子存在时二氧化硅表面的水化指数均增大,在 Ca^{2+} 作用下颗粒表面水化指数更大。

分子模拟技术手段因其准确描述吸附系统的能量、结构和电子性质,并提供一种新的视角和方法来探索原子级水平上的吸附质-吸附剂间相互作用而被广泛应用于吸附研究领域^[15-17]。LIU 等^[18]利用分子动力学模拟(Molecular Dynamics, MD)研究发现 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的配位数分别为 5.6、6.7、6.0 和 7.8,且水分子和离子的自扩散系数随着浓度的增加而降低。ZHANG 等^[19]使用密度泛函理论方法(Density Functional Theory, DFT)和从头算分子动力学模拟(Ab Initio Molecular Dynamics, AIMD)计算研究了水合 K^+ 和水合 Mg^{2+} 在高岭石(001)面的吸附,发现水合 Mg^{2+} 比水合 K^+ 更容易吸附在高岭石表面。FANG 等^[20]通过 DFT 研究表明, Al^{3+} 的 3 种水解组分在高岭石(001)面上的吸附稳定性顺序为 $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Al}(\text{OH})_2^+ > \text{Al}(\text{OH})_4^-$,当 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附在高岭石(001)面时,主要取决于吸附质中的铝原子与表面氧原子之间的相互作用,氢键作用次之。WANG 等^[21]通过 DFT 与 MD 相结合的方法研究了水合 Zn^{2+} 在高岭

石表面的吸附机理,发现高岭石表面的氧或氢与 Zn^{2+} 水配体之间的氢键作用对吸附配合物的结构和稳定性起关键作用。金属离子在矿物表面的吸附被广泛研究,并取得了丰富的成果,但是涉及水合阳离子在煤泥颗粒表面的吸附及其对表面性质的影响机理研究还较少,复杂溶液环境中的微细矿物颗粒/水分子-金属离子微界面体系特性不清晰,需要深入研究,从而为煤泥水等矿山废水的处理提供理论指导。

Na^+ 和 Ca^{2+} 是煤泥水中常见离子, Ca^{2+} 是常用凝聚剂的有效成分,根据前期的研究^[11,18,22]表明,水溶液中 Na^+ 和 Ca^{2+} 的稳定水合构型分别为 $[Na(H_2O)_5]^+$ 、 $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 。煤泥水中典型高灰细粒为高岭石和低温石英(α -石英),常见暴露面分别为高岭石(001)面、高岭石($00\bar{1}$)面和 α -石英(001)面。笔者采用密度泛函理论方法深入探究煤泥水中典型高灰细粒高岭石、石英的常见暴露面与 $[Na(H_2O)_5]^+$ 、 $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 间的微观相互作用;考察水合阳离子在高岭石、石英颗粒表面上的单一吸附及与水分子竞争吸附的特性和机理,揭示水合阳离子对煤泥颗粒表面水化的影响机理。研究结果可为高泥化煤泥水中高灰细粒的界面调控,破解或弱化颗粒表面水化膜提供理论依据;对解决高泥化煤泥水等相关矿山废水的处理存在的问题具有重要的科学理论及实际意义。

1 计算方法和模型构建

1.1 计算方法

水合阳离子 $[Na(H_2O)_5]^+$ 及 $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 与水分子在高岭石及石英常见暴露面吸附的 DFT 模拟采用 Materials Studio 2017 软件 Castep 模块^[23]进行。高岭石表面模型由 $(2 \times 1 \times 1)$ 超晶胞沿 (001) 面和 $(00\bar{1})$ 面切出,石英表面模型由 $(2 \times 2 \times 1)$ 超晶胞沿 (001) 面切出并经羟基化处理得到,同时在表面添加 2 nm 的真空层;水分子及 2 种水合阳离子置于 $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ nm}^3$ 的晶胞中优化。模拟过程中使用 GGA-PBE^[24] 交换关联函数;平面波截断能设为 400 eV;Monkhorst-Pack 网格 k 点^[25]在晶胞优化时取 $2 \times 2 \times 2$,而在表面及吸附构型优化时取 Gamma 点;同时选用 TS 进行色散力校正;模型优化采用 BFGS 算法;原子间价电子的相互作用通过超软赝势^[26]描述,计算中所涉及原子的赝势价电子分别为 Si $3s^2 3p^2$, Al $3s^2 3p$, O $2s^2 2p^4$, H $1s$, Na $3s^1$, Ca $4s^2$;其他相关参数设置参照文献^[27-29]。差分电子密度分析通过 Edit Sets 对各吸附构型中水合阳离子及水分子分别定义 Set 计算其差分电子密度,再通过 Analysis 分析导出差分电子密度图。所有计算均在倒易空间中进行。水合阳离子与高岭石(001)、 $(00\bar{1})$ 面和 α -石英(001)面几何优化后的稳定构型如图 1 所示。

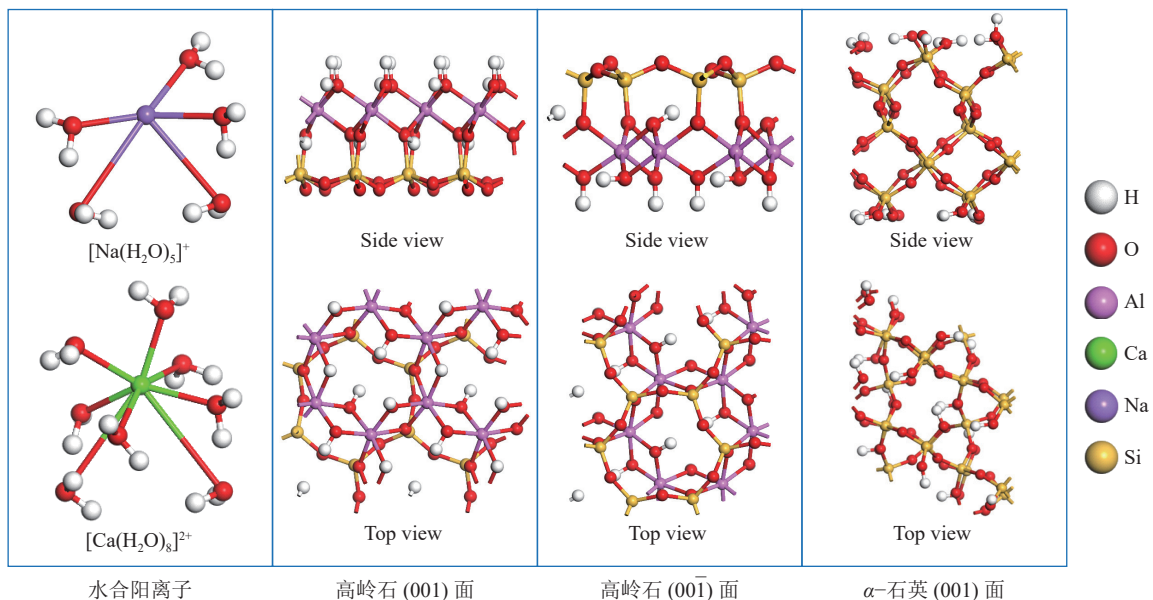


图1 水合阳离子与高岭石(001)、 $(00\bar{1})$ 面和 α -石英(001)面的稳定构型

Fig.1 Stable configurations of hydrated cations with kaolinite (001), $(00\bar{1})$ and α -quartz (001) faces

1.2 吸附模型构建

1.2.1 水合阳离子在高岭石、石英表面单一吸附位点构建

水合阳离子在高岭石(001)、 $(00\bar{1})$ 面和 α -石英(001)

面主要是通过水合阳离子中氢原子与表面氧原子形成氢键及水合阳离子中氧原子与表面氢原子形成氢键发生吸附,即吸附时存在 Bridge 位(桥位)及 Hollow 位(穴位)^[3,30]。根据水合阳离子在高岭石、石英表面

的吸附形式,结合弛豫后矿物表面构型,在高岭石(001)面和(00 $\bar{1}$)面分别建立了6个B(Bridge)位和3个H(Hollow)位吸附位点,在 α -石英(001)面建立了8个B(Bridge)位和1个H(Hollow)位吸附位点,如图2所示。

1.2.2 水合阳离子与水分子竞争吸附模型构建

根据前期研究发现,水分子在高岭石(001)、(00 $\bar{1}$)面和 α -石英(001)面最优构型的摆放方式为穴位、桥位、桥位,同时水分子离表面的距离分别为0.125、0.126和0.160 nm^[3,30]。刘春福等^[3]通过分子模拟手段,对金属离子水合特性进行了研究,发现水分子在金属

离子周边形成了多个水分子层,由径向分布函数计算,得到钠原子与第2层水分子中氧原子的距离约为0.4543 nm,钙原子与第2层水分子中氧原子的距离约为0.4630 nm。为探索水合阳离子与水分子竞争吸附的影响机理构建竞争吸附初始模型,先将水合阳离子以单一吸附最优构型的方式摆放在矿物表面上,再将水分子同样以最优构型的方式放置于表面,同时将水分子中的氧原子与水合阳离子中金属离子的距离设为金属离子水化后与第2层水分子中氧原子的距离,由此构建初始构型如图3所示。

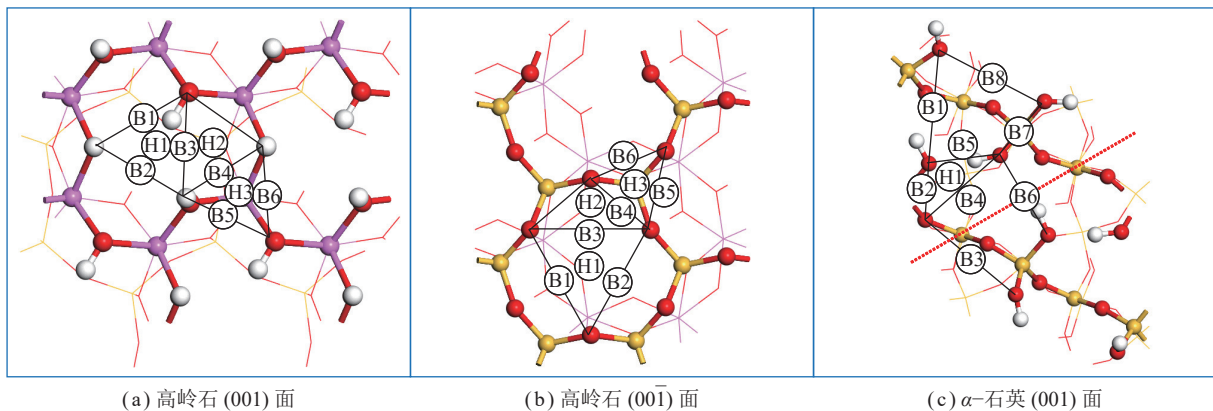


图2 水合阳离子在高岭石、石英表面的吸附位点

Fig.2 Adsorption sites of hydrated cations on kaolinite and quartz surfaces

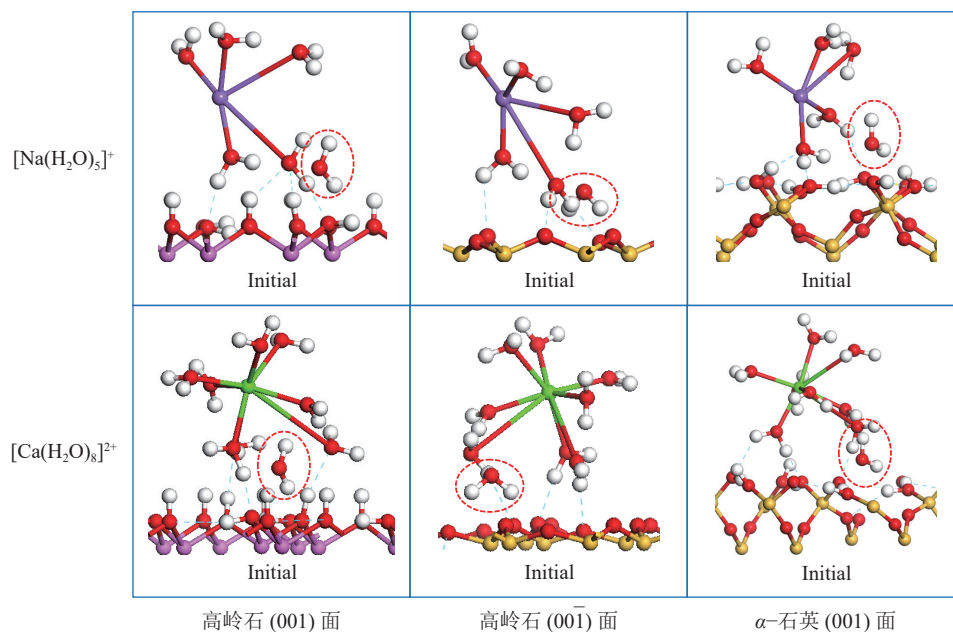


图3 水合阳离子与水分子在高岭石、石英表面的初始竞争吸附构型

Fig.3 Initial competitive adsorption configurations of hydrated cations and water molecules on kaolinite and quartz surfaces

1.3 吸附稳定性

水合阳离子与水分子在矿物表面的吸附稳定性可用吸附能表示,吸附能越低,吸附越稳定。其吸附能^[28]由式(1)、(2)计算,即

$$E_S = E_{ts} - (E_{ad} + E_{sur}) \quad (1)$$

$$E_C = E_{tc} - (E_{ad} + E_{sur} + E_{H_2O}) \quad (2)$$

其中, E_S 为水合阳离子单一吸附的吸附能; E_{ts} 为水合阳离子在表面单一吸附后稳定体系的总能量; E_{ad} 、

E_{H_2O} 和 E_{sur} 分别为吸附前水合阳离子、水分子和矿物表面的总能量; E_C 为水合阳离子与水分子竞争吸附的吸附能; E_{ic} 为水合阳离子与水分子竞争吸附后稳定体系的总能量。

2 模拟结果及分析

2.1 水合阳离子在高岭石、石英表面单一吸附机理分析

2.1.1 吸附能统计及最优构型

对 2 种不同水合阳离子在高岭石及石英常见暴露面不同初始位置的吸附构型进行了几何优化, 并统计了稳定构型吸附能。由图 4 可知, $[Na(H_2O)_5]^+$ 在高岭石 (001)、(00 $\bar{1}$) 面及 α -石英 (001) 面最佳的吸附位点分别为 H1、H1 和 B4 位, 对应的吸附能分别约为 -109.20、-100.72 和 -145.31 kJ/mol; $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 在高岭石 (001)、(00 $\bar{1}$) 面及 α -石英 (001) 面最佳的吸附位点分别为 H3、H3 及 B7 位, 对应的吸附能分别约为 -176.24、-115.97 和 -184.95 kJ/mol。对比吸附能, 可以发现 $[Na(H_2O)_5]^+$ 、 $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 均在 α -石英 (001) 面

的吸附能最低, 在高岭石 (001) 面的吸附能次之, 在高岭石 (00 $\bar{1}$) 面的吸附能最高; 同时 $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 比 $[Na(H_2O)_5]^+$ 在对应表面的吸附能更低。表明水合阳离子在 3 种表面中的吸附稳定性顺序为: α -石英 (001) 面 > 高岭石 (001) 面 > 高岭石 (00 $\bar{1}$) 面, 同时 $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 比 $[Na(H_2O)_5]^+$ 更易吸附在表面。由文献[3,30]可知, 水分子在高岭石及石英对应表面的吸附能分别为 -72.12、-19.23 与 -72.44 kJ/mol, 对比发现, 水合阳离子在矿物表面的吸附能显著低于水分子在对应矿物表面的吸附能。表明水合阳离子比水分子更易吸附在相应矿物表面, 强化微细矿物颗粒表面离子水化, 这会使得煤泥水中煤泥脱水更加困难, 这意味在煤泥等细粒产品脱水过程仅通过过滤、常规压滤技术难以实现其高效脱水、需要通过界面疏水调控等方式来破解、弱化煤泥颗粒界面水化膜, 从而实现其高效脱水, 同时也有利于煤泥水疏水聚团沉降; 在浮选过程中要重视水合阳离子这种影响, 在捕收剂的选择上要更加科学。

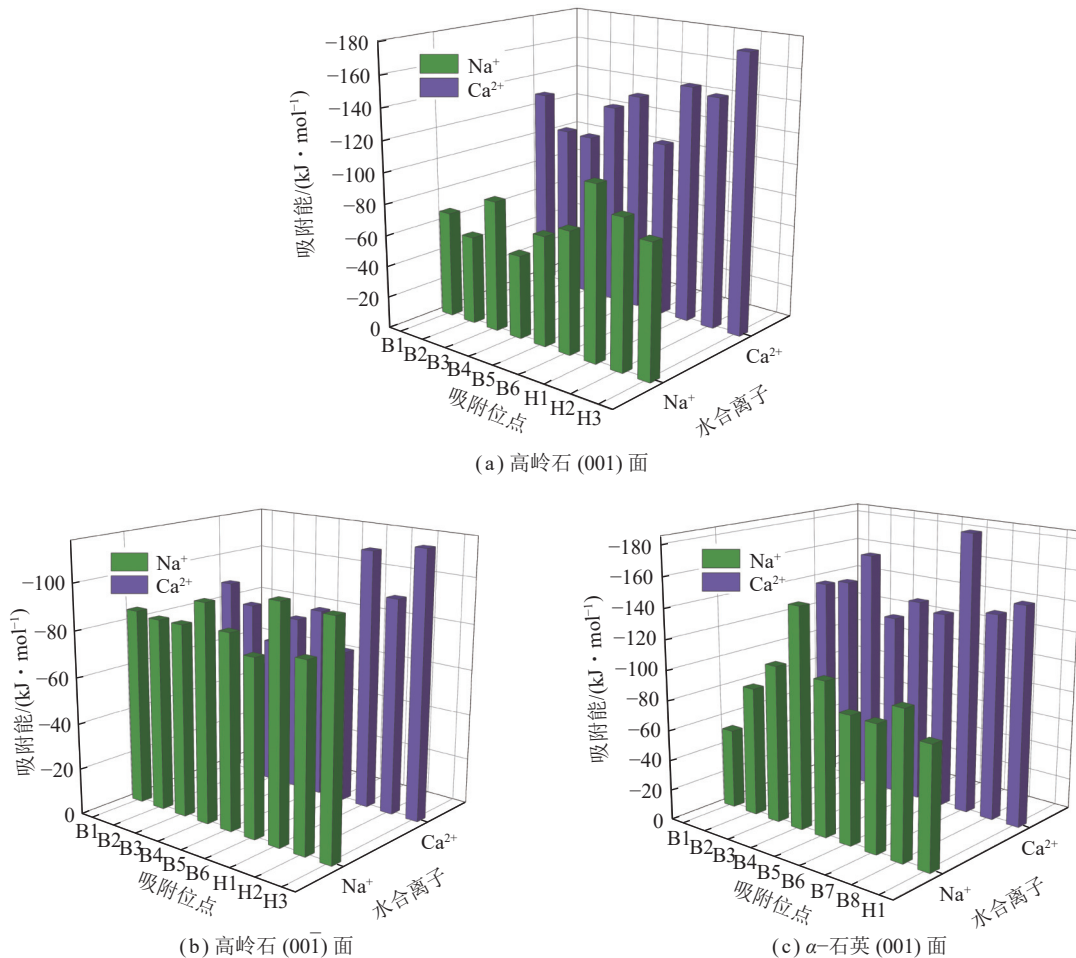


图 4 水合阳离子在高岭石、石英表面的吸附能统计

Fig.4 Adsorption energy statistics of hydrated cations on kaolinite and quartz surfaces

2.1.2 水合阳离子在高岭石、石英表面单一吸附机理

图5为水合阳离子在高岭石、石英表面的最优吸附构型,其中蓝色虚线表示氢键。由图5可知,水合

阳离子与高岭石、石英表面存在氢键作用。为分析氢键作用对吸附过程的贡献,对存在的氢键进行强弱判断并通过键布居验证。

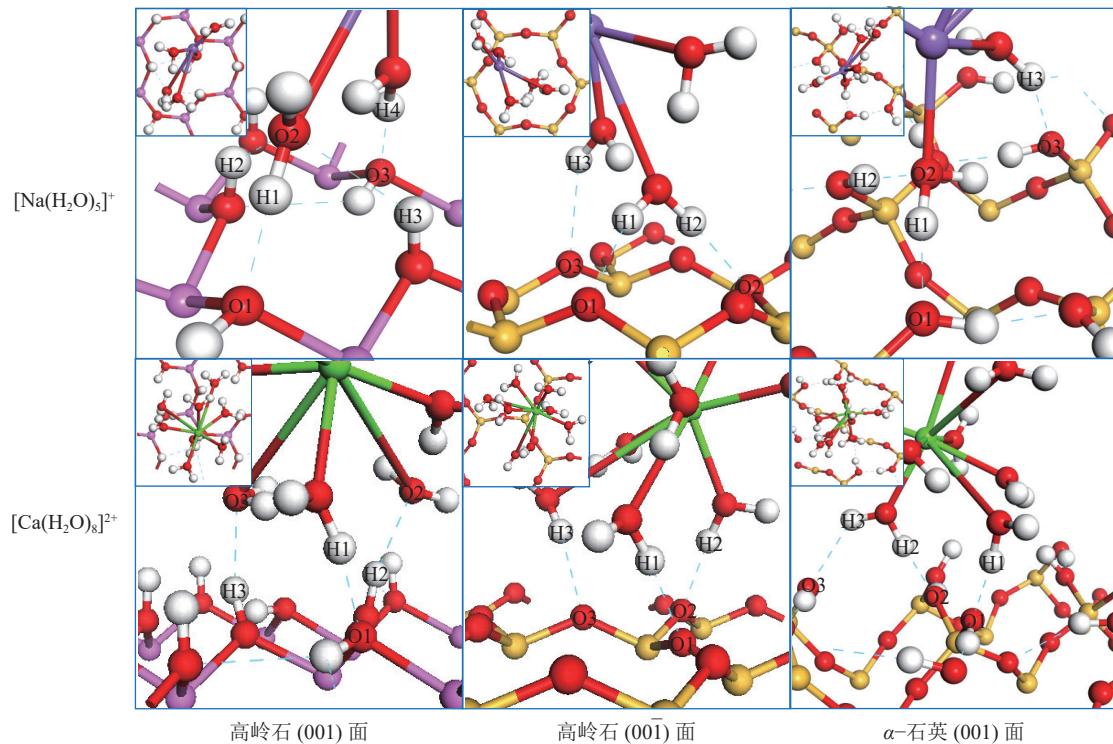


图5 水合阳离子在高岭石、石英表面的最优吸附构型

Fig.5 Optimal adsorption configuration of hydrated cation on kaolinite and quartz surfaces

表1为模拟计算得到的氢键参数及对应键布居,其中, $D(X\cdots A)$ 为氢键给体X与受体A(O或H原子)之间的距离; $d(H\cdots A)$ 为给体H与受体A(O或H原子)之间的距离; $\theta(X-H\cdots O)$ 为X-H-O的夹角^[31]。根据DESIRAJU等^[32]对氢键的定义以及模拟计算结果(表1),发现水合阳离子与表面形成的氢键长度 d 在0.15~0.22 nm,结合氢键参数 D 、 θ ,可以判断是强氢键;而 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与高岭石(00 $\bar{1}$)面吸附形成的H3 \cdots O3键是一个弱氢键,同时形成的另外2个键均为强氢键,即 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与高岭石(00 $\bar{1}$)面间存在较强的氢键作用,表明水合阳离子与高岭石、石英表面间均存在较强的氢键作用。结合键布居分析,发现水合阳离子在3种表面中均是高岭石(001)面的氢键作用最强,键布居最大;与 α -石英(001)面的氢键作用次之;与高岭石(00 $\bar{1}$)面的氢键作用最弱。而将2种水合阳离子在对应表面上的氢键进行对比,发现在高岭石(001)面上 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 比 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 氢键作用更强;在 α -石英(001)面上 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 比 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 更强;在高岭石(00 $\bar{1}$)面上2种水合阳离子氢键作用强度相差不大。即水合阳离子与3种表面间氢键作用强弱顺序为:高岭石(001)面> α -石英(001)面>高岭石

(00 $\bar{1}$)面;在高岭石(001)面上, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 对氢键作用影响更大;在 α -石英(001)面上, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 对氢键作用影响更大;在高岭石(00 $\bar{1}$)面上,两者相近。然而,氢键作用分析得出的规律与吸附稳定性结果不能完全对应,说明水合阳离子与矿物表面间存在非氢键作用的其他相互作用。

考虑到水合阳离子带正电荷,与矿物表面易发生静电引力作用。计算了水合阳离子在矿物表面最优吸附构型的差分电子密度与水合阳离子的Mulliken电荷转移量。如图6所示(其中,蓝色区域为电子聚集,黄色区域为电子消耗),6种吸附构型中水合阳离子与矿物表面间有明显的电荷转移。同时,吸附构型中除了直接形成氢键的氢氧原子间存在电荷转移外,水合阳离子与矿物表面间还存在非氢键原子间的电子聚集。根据表2中优化前后水合阳离子与矿物表面电荷量变化,发现电子从水合阳离子向矿物表面转移,会导致矿物表面电负性增强,使带正电荷的水合阳离子与荷负电的矿物表面由于静电引力作用发生吸附。

$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 在高岭石(001)、(00 $\bar{1}$)面及 α -石英(001)面的电荷转移量分别为0.01、0.37和0.27 e;

表 1 水合阳离子在高岭石、石英表面最优吸附构型的成键分析

Table 1 Bonding analysis of the optimal adsorption configuration of hydrated cations on kaolinite and quartz surfaces

吸附构型	键接	键布居	$D(X\cdots A)/\text{nm}$	$d(H\cdots A)/\text{nm}$	$\theta(X-H\cdots O)/(^{\circ})$
$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ --kaolinite/001	H1 \cdots O1	0.11	0.270	0.170	167.56
	H2 \cdots O2	0.01	0.290	0.215	132.30
	H3 \cdots O2	0.01	0.310	0.236	131.83
	H4 \cdots O3	0.10	0.273	0.175	164.64
$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ --kaolinite/00 $\bar{1}$	H1 \cdots O1	0.04	0.295	0.199	164.00
	H2 \cdots O2	0.05	0.308	0.187	104.56
	H3 \cdots O3	0.01	0.297	0.234	121.65
$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ -- α -quartz/001	H1 \cdots O1	0.10	0.268	0.168	170.88
	H2 \cdots O2	0.11	0.272	0.173	168.22
	H3 \cdots O3	0.01	0.314	0.225	147.72
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ --kaolinite/001	H1 \cdots O1	0.14	0.269	0.168	168.54
	H2 \cdots O2	0.04	0.299	0.203	166.21
	H3 \cdots O3	0.03	0.288	0.195	157.50
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ --kaolinite/00 $\bar{1}$	H1 \cdots O1	0.03	0.297	0.199	172.93
	H2 \cdots O2	0.05	0.285	0.187	172.08
	H3 \cdots O3	0.02	0.309	0.213	163.79
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ -- α -quartz/001	H1 \cdots O1	0.05	0.283	0.184	169.09
	H2 \cdots O2	0.09	0.268	0.169	173.74
	H3 \cdots O3	0.02	0.300	0.225	132.29

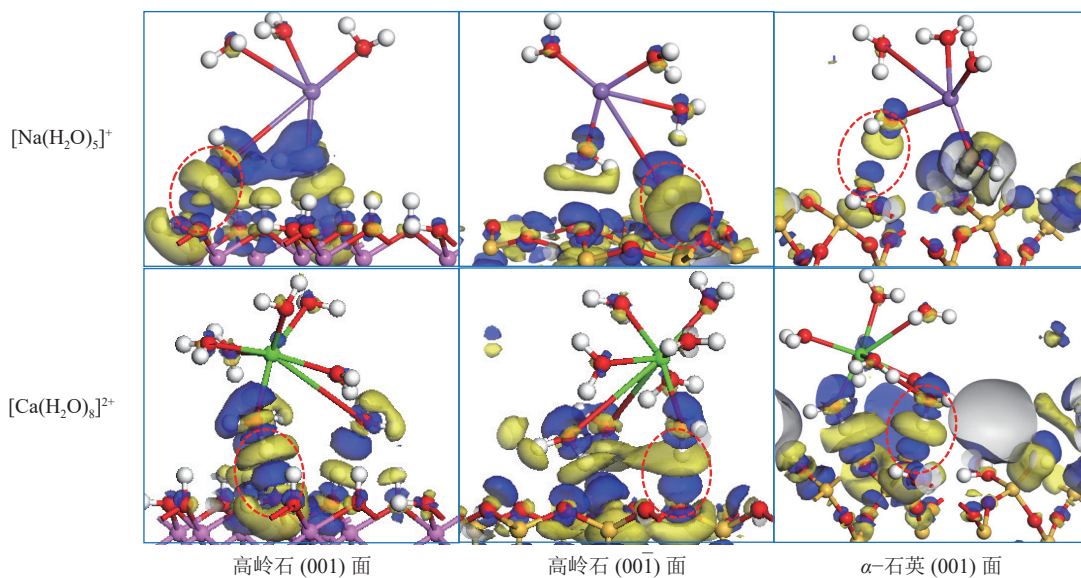


图 6 水合阳离子在高岭石、石英表面吸附构型的差分电子密度分布

Fig.6 Differential electron density distribution of adsorption configurations of hydrated cations on kaolinite and quartz surfaces

$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 在高岭石 (001)、(00 $\bar{1}$) 面及 α -石英 (001) 面的电荷转移量分别为 0.16、0.43 和 0.48 e。由于电荷转移量越多, 则静电作用越强, 吸附构型越稳定。可知, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与矿物表面间静电作用强弱顺序为: 高岭石 (00 $\bar{1}$) 面 > α -石英 (001) 面 > 高岭石 (001) 面;

$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 与矿物表面间静电作用强弱顺序为: α -石英 (001) 面 > 高岭石 (00 $\bar{1}$) 面 > 高岭石 (001) 面; 同时, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 比 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与对应表面间的静电作用更强。

综合分析氢键作用与静电作用可知, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$

表 2 水合阳离子在高岭石、石英表面吸附前/后 Mulliken 电荷分布

Table 2 Hydrated cations adsorbed before/after Mulliken charge population on kaolinite and quartz surfaces

吸附质	吸附状态	Mulliken电荷/e			
		Kaolinite(001)	Kaolinite(00 $\bar{1}$)	α -quartz(001)	
[Na(H ₂ O) ₅] ⁺	before	0	0	0	
	after	0.01	0.37	0.27	
	表面	before	0	0	0
		after	-0.01	-0.37	-0.27
[Ca(H ₂ O) ₈] ²⁺	before	0	0	0	
	after	0.16	0.43	0.48	
	表面	before	0	0	0
		after	-0.16	-0.43	-0.48

比[Na(H₂O)₅]⁺与表面间作用更强;在高岭石(001)面上,与水合阳离子间以氢键作用为主;在高岭石(00 $\bar{1}$)面上,水合阳离子以静电吸附作用为主;在 α -石英(001)面上,结合吸附稳定性分析可知,同样以静电作用为主,氢键作用为辅。

2.2 水合阳离子与水分子在高岭石、石英表面的竞争吸附机理

2.2.1 最优构型及其吸附能

对水合阳离子与水分子在高岭石、石英表面的竞争吸附进行了 DFT 模拟计算,其最优构型及对应吸附能如图 7 所示。由吸附能计算可知,[Na(H₂O)₅]⁺与水分子在高岭石(001)、(00 $\bar{1}$)面及 α -石英(001)面的竞争吸附能分别约为-146.30、-137.81 和-228.76 kJ/mol,[Ca(H₂O)₈]²⁺与水分子在高岭石(001)、(00 $\bar{1}$)面及 α -

石英(001)面的吸附能分别约为-255.10、-182.38 和-253.66 kJ/mol,均显著低于相应水合阳离子在对应表面的单一吸附能,即[Na(H₂O)₅]⁺和[Ca(H₂O)₈]²⁺两种水合阳离子与水分子的竞争吸附体系更稳定。在[Na(H₂O)₅]⁺与水分子竞争吸附构型中,吸附稳定性顺序为: α -石英(001)面>高岭石(001)面>高岭石(00 $\bar{1}$)面;[Ca(H₂O)₈]²⁺与水分子竞争吸附构型中,吸附稳定性顺序为:高岭石(001)面> α -石英(001)面>高岭石(00 $\bar{1}$)面;在对应表面上,[Ca(H₂O)₈]²⁺竞争吸附构型比[Na(H₂O)₅]⁺竞争吸附构型吸附稳定性更好。与图 3 初始构型对比可知,优化后水分子与表面及水合阳离子间均产生了氢键作用,且水合阳离子与水分子的空间位置改变,其中水分子与矿物表面的间距明显增大,并发生偏转。

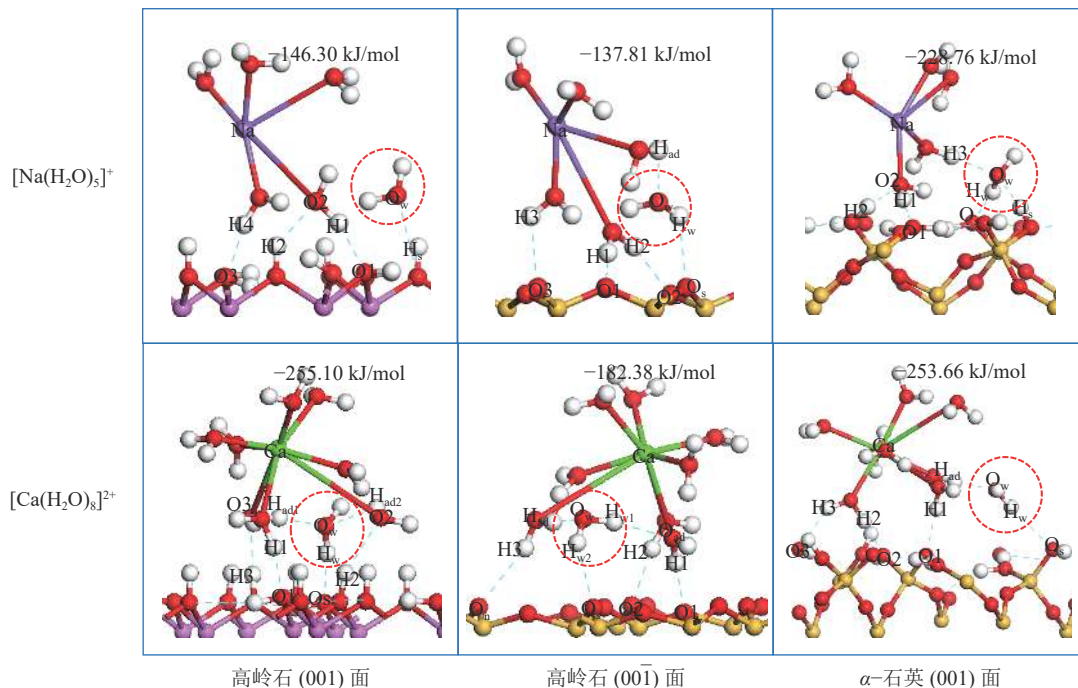


图 7 水合阳离子与水分子在高岭石、石英表面竞争吸附的稳定构型

Fig. 7 Stable configuration of competitive adsorption between hydrated cation and water molecules on the surface of kaolinite and quartz

水合阳离子与水分子在高岭石、石英表面竞争吸附前/后构型的结构分析见表3。表3中, $H\cdots O$ 为竞争吸附前/后水合阳离子与表面间的平均氢键键长, $O_w\cdots P_{sur}$ 为竞争吸附前/后水分子中氧原子与表面间的距离。竞争吸附后, $[Na(H_2O)_5]^+$ 与高岭石(001)、 $(00\bar{1})$ 面及 α -石英(001)面间的平均氢键键长从单一吸附时的 0.199、0.207、0.189 nm 变为 0.185、0.202、0.167 nm, 对应键布居从 0.01~0.11、0.01~0.05、0.01~0.11 变为 0.03~0.10、0.01~0.06、0.11~0.12; $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 与高岭石(001)、 $(00\bar{1})$ 面及 α -石英(001)面间的平均氢键键长从 0.189、0.200、0.193 nm 变为 0.194、0.209、0.192 nm, 对应键布居从 0.03~0.14、0.02~0.05、0.02~0.09 变为 0.02~

0.13、0.01~0.03、0.02~0.10。可知, 在水分子影响下, $[Na(H_2O)_5]^+$ 与矿物表面间的平均氢键键长减小, 相应键布居增大; $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 与矿物表面间的平均氢键键长增大, 相应键布居减小。而水分子与高岭石(001)、 $(00\bar{1})$ 面及 α -石英(001)面间的距离, 在 $[Na(H_2O)_5]^+$ 影响下, 从 0.125、0.126、0.160 nm 变为 0.171、0.230、0.172 nm; 在 $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 影响下, 从 0.125、0.126、0.160 nm 变为 0.177、0.283、0.260 nm。可知, 在水合阳离子影响下, 水分子与矿物表面间距离增大。综合竞争吸附稳定构型变化规律可知, 在竞争吸附作用下, $[Na(H_2O)_5]^+$ 与 $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 能够排开表面的水分子, 并且水合阳离子与水分子的竞争吸附体系更稳定。

表3 水合阳离子与水分子在高岭石、石英表面竞争吸附前/后构型的结构分析

Table 3 Structural analysis of pre/post-competitive adsorption configurations of hydrated cations and water molecules on kaolinite and quartz surfaces

吸附构型	键接	竞争吸附 前间距/nm	竞争吸附 后间距/nm	竞争吸附 后键布居
$[Na(H_2O)_5]^+$ -kaolinite/001	$O_w\cdots P_{sur}$	0.125	0.171	—
	$H\cdots O$	0.199	0.185	0.03~0.10
$[Na(H_2O)_5]^+$ -kaolinite/ $00\bar{1}$	$O_w\cdots P_{sur}$	0.126	0.230	—
	$H\cdots O$	0.207	0.202	0.01~0.06
$[Na(H_2O)_5]^+$ - α -quartz/001	$O_w\cdots P_{sur}$	0.160	0.172	—
	$H\cdots O$	0.189	0.167	0.11~0.12
$[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ -kaolinite/001	$O_w\cdots P_{sur}$	0.125	0.177	—
	$H\cdots O$	0.189	0.194	0.02~0.13
$[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ -kaolinite/ $00\bar{1}$	$O_w\cdots P_{sur}$	0.126	0.283	—
	$H\cdots O$	0.200	0.209	0.01~0.03
$[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ - α -quartz/001	$O_w\cdots P_{sur}$	0.160	0.260	—
	$H\cdots O$	0.193	0.192	0.02~0.10

2.2.2 水合阳离子与水分子竞争吸附机理

通过对竞争吸附稳定构型的分析, 对比表3中水合阳离子与高岭石、石英表面吸附平均氢键键长及键布居的变化, 可知, 在水分子的影响下, $[Na(H_2O)_5]^+$ 与矿物表面间的氢键作用强弱顺序为: α -石英(001)面 > 高岭石(001)面 > 高岭石($00\bar{1}$)面; $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 与矿物表面间的氢键作用强弱顺序为: 高岭石(001)面 > α -石英(001)面 > 高岭石($00\bar{1}$)面; 在高岭石(001)面上, $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 对氢键作用影响更大; 在高岭石($00\bar{1}$)面与 α -石英(001)面上, $[Na(H_2O)_5]^+$ 对氢键作用影响更大。同时 $[Na(H_2O)_5]^+$ 与矿物表面间的氢键作用增强(平均氢键键长减小, 键布居增大); $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ 与矿物表面间的氢键作用减小(平均氢键键长增大, 键布居减小)。在对应表面上, $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$

与矿物表面间的氢键作用并不都比 $[Na(H_2O)_5]^+$ 与矿物表面间的作用强, 此规律与吸附稳定性结果不能完全对应, 表明水合阳离子与矿物表面间存在非氢键的静电等其他相互作用。

根据2种水合阳离子在高岭石、石英表面单一吸附作用机理的分析, 可知, 静电作用在其中有重要影响, 因此, 需要对竞争吸附稳定构型中的静电作用进行分析。计算稳定构型中差分电子密度分布和水合阳离子及水分子的电荷转移量。由图8可知, 6种吸附构型中水合阳离子、水分子与高岭石、石英表面间有明显的电荷转移。由于电子从水合阳离子向矿物表面及水分子转移, 导致矿物表面荷负电, 使带正电荷的水合阳离子与荷负电的矿物表面通过静电引力作用吸附。

$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 在高岭石(001)、(00 $\bar{1}$)面及 α -石英(001)面的电荷转移量分别为0.07、0.53和0.29 e; $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 在高岭石(001)、(00 $\bar{1}$)面及 α -石英(001)面的电荷转移量分别为0.26、0.55和0.62 e,见表4。而水合阳离子中电子主要向表面转移。由于电荷转移量越多,则静电作用越强,吸附构型越稳定。可知,

水合阳离子与矿物表面间静电作用强弱顺序为:高岭石(00 $\bar{1}$)面 > α -石英(001)面 > 高岭石(001)面; $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 比 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与对应矿物表面间的静电作用更强;同时,与单一吸附静电作用强度对比可知,在水分子影响下,水合阳离子与矿物表面间的静电作用更强。

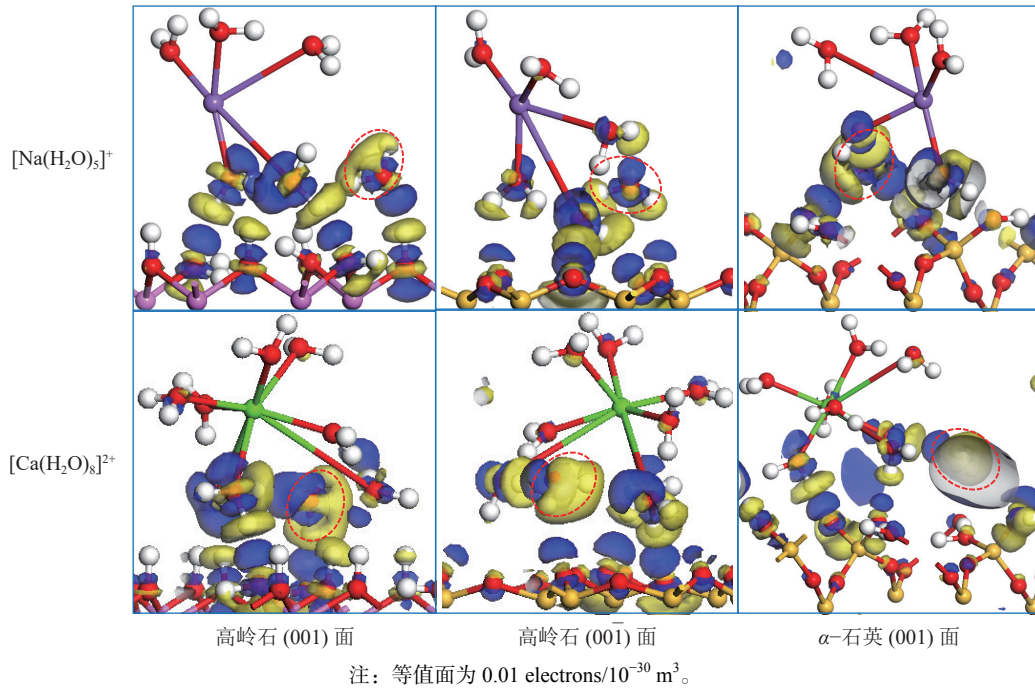


图8 水合阳离子与水分子在高岭石、石英表面竞争吸附稳定构型的差分电子密度分布

Fig.8 Differential electron density distribution of hydrated cations and water molecules competitively adsorbed stable configurations on kaolinite and quartz surfaces

表4 水合阳离子与水分子在高岭石、石英表面竞争吸附前/后 Mulliken 电荷布居

Table 4 Hydrated cations and water molecules compete before/after Mulliken charge population on kaolinite and quartz surfaces

吸附质	吸附状态	Mulliken电荷/e		
		Kaolinite(001)	Kaolinite(00 $\bar{1}$)	α -quartz(001)
$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	before	0	0	0
	after	0.07	0.53	0.29
H_2O	before	0	0	0
	after	-0.07	-0.01	-0.05
表面	before	0	0	0
	after	0	-0.52	-0.24
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$	before	0	0	0
	after	0.26	0.55	0.62
H_2O	before	0	0	0
	after	-0.20	-0.03	-0.12
表面	before	0	0	0
	after	-0.06	-0.52	-0.50

综合氢键作用和静电作用分析可知,在竞争吸附作用下, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 比 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与对应矿物表面间

作用更强;在 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 吸附体系中, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与高岭石、石英表面间以氢键作用为主,静电作用为辅;而

在 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 吸附体系中, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 与表面间以静电作用为主,氢键作用为辅。同时,竞争吸附作用下,水合阳离子与矿物表面间作用比单一吸附时更强,吸附构型更稳定。

3 结 论

(1) 煤泥水中常见的 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 、 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 两种水合阳离子在煤泥中的主要矿物组分高岭石、石英3种表面单一吸附的吸附稳定性顺序为: α -石英(001)面>高岭石(001)面>高岭石(00 $\bar{1}$)面,同时水合阳离子在高岭石、石英表面的吸附能比水分子更低。水合阳离子与水分子的竞争吸附能显著低于水合阳离子在对应表面的单一吸附能,在 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与水分子竞争吸附构型中,吸附稳定性顺序为: α -石英(001)面>高岭石(001)面>高岭石(00 $\bar{1}$)面; $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 与水分子竞争吸附构型中,吸附稳定性顺序为:高岭石(001)面> α -石英(001)面>高岭石(00 $\bar{1}$)面。在对应表面上, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 吸附构型比 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 吸附构型吸附稳定性更好。

(2) 单一吸附中,高岭石(001)面与水合阳离子间以氢键作用为主;而在高岭石(00 $\bar{1}$)面及 α -石英(001)面上与水合阳离子间以静电吸附作用为主。竞争吸附中, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与高岭石、石英表面间以氢键作用为主;而 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 与表面间以静电吸附作用为主。在2种吸附中, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 比 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 与对应矿物表面间作用更强;同时,竞争吸附作用下,水合阳离子与高岭石、石英表面间的作用比单一吸附时更强,吸附构型更稳定。

(3) 水合阳离子 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 、 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 在高岭石(001)、(00 $\bar{1}$)面及 α -石英(001)面的强吸附作用增强了矿物表面的水化作用,进而增强煤泥颗粒间的水化斥力,同时,水合阳离子在矿物表面的吸附有可能导致颗粒表面电性反转,从而影响颗粒间静电作用。水合阳离子在高岭石、石英等煤泥主要矿物颗粒表面的吸附会影响颗粒界面性质及其相互作用,从而影响煤泥水中微细颗粒的分散聚集特性及煤泥水的沉降/脱水处理效果。

参考文献(References):

[1] 闵凡飞,任豹,陈军,等.基于水化膜弱化促进煤泥脱水机理及试验研究[J].煤炭学报,2020,45(1):368-376.
MIN Fanfei, REN Bao, CHEN Jun, et al. Mechanism and experimental study on promoting coal slime dewatering based on weakening of hydration layer[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 368-376.

[2] 张志军,孟齐,刘炯天.选煤水化学-循环煤泥水系统的水化学性质[J].煤炭学报,2021,46(2):614-623.
ZHANG Zhijun, MENG Qi, LIU Jiongtian. Water chemistry in coal preparation: Water chemistry properties of circulating coal slime water system[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(2): 614-623.

[3] 刘春福.水分子/水合阳离子在微细石英颗粒表面的吸附机理研究[D].淮南:安徽理工大学,2019.
LIU Chunfu. Research on adsorption mechanism of water molecules and hydrated cations on the fine quartz particle surface[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2019.

[4] TRIPATHY T, DE B R. Flocculation: A new way to treat the waste water[J]. Journal of Physical Sciences, 2006, 10: 93-127.

[5] 王淀佐,胡岳华.浮选溶液化学[M].长沙:湖南科学技术出版社,1988.

[6] RAO F, RAMIREZACOSTA F J, SANCHEZLEIJA R J, et al. Stability of kaolinite dispersions in the presence of sodium and aluminum ions[J]. Applied Clay Science, 2011, 51(1-2): 38-42.

[7] RUCKENSTEIN E, HUANG H. Specific ion effects on double layer forces through ion hydration[J]. Colloid Surface A, 2014, 459: 151-156.

[8] LIU Chunfu, MIN Fanfei, LIU Lingyun, et al. Mechanism of hydrolyzable metal ions effect on the zeta potential of fine quartz particles[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2018, 39(2): 298-304.

[9] MIN Fanfei, PENG Chenliang, LIU Lingyun. Investigation on hydration layers of fine clay mineral particles in different electrolyte aqueous solutions[J]. Powder Technology, 2015, 283: 368-372.

[10] 马旭村.水合离子的微观结构和输运动力学研究新进展[J].中国科学杂志社,2018,63(21):2108-2110.
MA Xucun. New advances in the study of microstructure and transport mechanics of hydrated ions[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, 63(21): 2108-2110.

[11] PENG Jinbo, CAO Duanyun, HE Zhili, et al. The effect of hydration number on the interfacial transport of sodium ions[J]. Nature, 2018, 557: 701-705.

[12] VAKARELSKI I U, ISHIMURA K, HIGASHITANI K. Adhesion between silica particle and mica surfaces in water and electrolyte solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 227(1): 111-118.

[13] LIU Shuang, JIA Guozhu, ZHANG Shu. Consideration of fractal and ion-water cooperative interactions in aqueous Na_2SO_4 and K_2SO_4 solutions by dielectric relaxation spectroscopy[J]. Statistical Mechanics and its Applications, 2016, 441: 15-22.

[14] SONG S, PENG C, GONZALEZOLIVARES M A, et al. Study on hydration layers near nanoscale silica dispersed in aqueous solutions through viscosity measurement[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 287(1): 114-120.

[15] CHEN Jun, LING Yunjia, MIN Fanfei, et al. Mechanism research on surface hydration of Fe(II)-doped kaolinite, insights from molecular dynamics simulations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 386: 122469.

- [16] CHEN Jun, MIN Fanfei, LIU Lingyun, et al. Mechanism research on surface hydration of kaolinite, insights from DFT and MD simulations[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 6–15.
- [17] CHANG Ming, MA Xiaomin, FAN Yuping, et al. Adsorption of different valence metal cations on kaolinite: Results from experiments and molecular dynamics simulations[J]. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656: 130330.
- [18] LIU Chunfu, MIN Fanfei, LIU Lingyun, et al. Hydration properties of alkali and alkaline earth metal ions in aqueous solution: A molecular dynamics study[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 727: 31–37.
- [19] ZHANG Zhijun, ZHOU Qi, YUAN Ziting, et al. Adsorption of Mg^{2+} and K^+ on the kaolinite (001) surface in aqueous system: A combined DFT and AIMD study with an experimental verification[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 148158.
- [20] FANG Fei, MIN Fanfei, LIU Lingyun, et al. Adsorption of $Al(OH)_n^{(3-n)+}$ ($n=2-4$) on kaolinite (001) surfaces: A DFT study[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 187: 105455.
- [21] WANG Qiang, KONG Xiangping, ZHANG Baohua, et al. Adsorption of Zn (II) on the kaolinite (001) surfaces in aqueous environment: A combined DFT and molecular dynamics study[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 414: 405–412.
- [22] ANDREW D, MONIREH K, MAJID E, et al. Specificity and affinity of multivalent ions adsorption to kaolinite surface[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 190: 10557.
- [23] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP[J]. *Zeitschrift Fuer Kristallographie*, 2005, 220(5/6): 567–570.
- [24] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77: 3865–3868.
- [25] CHEN Jun, MIN Fanfei, LIU Lingyun. Density function study on microscopic interactions between fine particles of coal and kaolinite in coal slurry water[J]. *Material Review*, 2019, 33(8): 2677–2683.
- [26] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [27] 陈军, 闵凡飞, 刘令云. 煤泥水中微细煤与高岭石颗粒间微观作用的密度泛函研究[J]. *材料导报*, 2019, 33(8): 2677–2683.
- CHEN Jun, MIN Fanfei, LIU Lingyun. Density function study on microscopic interactions between fine particles of coal and kaolinite in coal slurry water[J]. *Material Guide*, 2019, 33(8): 2677–2683.
- [28] WANG Lujun, MIN Fanfei, CHEN Jun, et al. Flocculation performance and mechanism of P (DMDAAC-AM) on clay mineral layer: Insights from DFT calculation and experiment[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 607: 155089.
- [29] 束庆东, 闵凡飞, 陈军. 基于 DFT 研究 Ca^{2+} 取代对高岭石晶体结构及表面性质的影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2023, 52(2): 406–416.
- SHU Qingdong, MIN Fanfei, CHEN Jun. The effect of Ca^{2+} substitution on crystal structure and surface properties of kaolinite: A DFT study[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52(2): 406–416.
- [30] 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.
- [31] REN Bao, MIN Fanfei, CHEN Jun, et al. Adsorption mechanism insights into CPAM structural units on kaolinite surfaces: A DFT simulation[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 197: 105719.
- [32] DESIRAJU G R, STEINER T. The weak hydrogen bond[M]. Oxford: Oxford University Press, 1999.