

郝朋,刘文礼,杨宗义,等. 基于量子化学的碳原子吸附对煤系黄铁矿表面疏水性影响的研究[J]. 煤炭学报,2017,42(5):1290-1296. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.1005

Xi Peng, Liu Wenli, Yang Zongyi, et al. Influence of carbon atom adsorption on coal pyrite hydrophobicity based on quantum chemistry [J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(5): 1290-1296. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.1005

# 基于量子化学的碳原子吸附对煤系黄铁矿表面疏水性影响的研究

郝朋<sup>1</sup>, 刘文礼<sup>1</sup>, 杨宗义<sup>1</sup>, 陈军<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083; 2. 安徽理工大学材料科学与工程学院,安徽淮南 232001)

**摘要:**与黄铁矿硫共生的碳质提高了煤系黄铁矿在煤泥浮选过程中的可浮性,为了降低煤系黄铁矿的可浮性及脱除精煤中的黄铁矿,分析煤系黄铁矿碳质中碳元素的存在形式及其与疏水性关系的机理具有重要的意义。采用微量热仪和扫描电子显微镜比较了中国典型矿区的矿系黄铁矿和煤系黄铁矿的润湿热及表面碳质中碳元素含量差异,试验结果表明:与矿系黄铁矿相比,各煤系黄铁矿的润湿热绝对值均较小,碳质中碳元素含量较高,导致疏水性可能因表面吸附碳原子而较强。采用基于密度泛函理论(DFT)和平面波赝势的方法模拟了水分子在理想黄铁矿表面及含碳原子吸附的黄铁矿表面的吸附过程并计算了水分子的吸附能、键 Mulliken 布居及键长、电荷密度及电子态密度。计算结果表明:与理想黄铁矿表面相比,水分子在含碳原子吸附的煤系黄铁矿表面的吸附能由负值变为正值,吸附碳原子处的黄铁矿表面变成疏水性,黄铁矿表面铁原子的 3d 轨道先与碳原子的 2p 轨道形成强烈的 Fe—C 键,碳原子的 2p 轨道再与水分子中氧原子的 2p 轨道形成微弱 C—O 键,因 C—O 键作用微弱导致碳原子的吸附不利于水分子在黄铁矿表面的吸附,从量子化学的角度揭示了煤系黄铁矿表面吸附碳原子后对其疏水性影响的机理。

**关键词:**煤系黄铁矿;碳质;吸附;疏水性;量子化学;密度泛函理论

中图分类号:TD923

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2017)05-1290-07

## Influence of carbon atom adsorption on coal pyrite hydrophobicity based on quantum chemistry

XI Peng<sup>1</sup>, LIU Wen-li<sup>1</sup>, YANG Zong-yi<sup>1</sup>, CHEN Jun<sup>2</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** The carbonaceous substance physically accreted with pyrite improves the floatability of coal-pyrite. In order to reduce the floatability of coal-pyrite selectively and remove the pyrite in coal, it is very important to study the existing style of carbon atom on the coal-pyrite surface and the mechanism between carbon atom and hydrophobicity. The wetting heat and carbon element content of mineral-pyrite and coal-pyrite were compared by the microcalorimeter and Scanning Electron Microscope. The experiment results showed that the wetting heat of coal-pyrite was bigger and the carbon element content of carbonaceous substance were higher than the mineral-pyrite generally. With the first-principle method of density functional theory (DFT) and the plane-wave ultrasoft pseudopotential method, the adsorption

收稿日期:2016-07-18 修回日期:2016-11-09 责任编辑:许书阁

基金项目:中央高校基本科研业务费资助项目(2010YH11)

作者简介:郝朋(1990—),男,安徽淮北人,博士研究生。E-mail:906444977@qq.com

process of water on the perfect pyrite surface and surface adsorbed by carbon atom was simulated. And the adsorption energy, bond Mulliken population, electron density and density of states were calculated and discussed. The simulation results showed that compared with the perfect pyrite surface, the adsorption energy on the surface adsorbed by carbon atom was positive. The surface adsorbed by carbon atom became hydrophilic. The simulation results were consistent with the results of wetting heat. The mechanism of the influence of carbon atom's adsorption on coal-pyrite hydrophobicity was revealed from the view of quantum chemistry.

**Key words:** coal pyrite; carbon material; adsorption; hydrophobicity; quantum chemistry; density functional theory

煤泥浮选脱硫是根据煤与黄铁矿的表面疏水质差异而进行分离的,煤系黄铁矿由于成煤环境导致晶格出现碳杂质缺陷或表面吸附大量含碳元素的碳质而形成了与煤相似的表面性质,导致其在浮选过程中呈现出很强的可浮性。为了在浮选过程中高效脱除煤系黄铁矿,研究煤中黄铁矿的表面疏水性及其成性机理对后续浮选法脱硫具有重要的意义<sup>[1]</sup>。国内外学者针对煤系黄铁矿中碳元素存在形式及其与疏水性的关系进行了一定的研究,邵绪新<sup>[2]</sup>通过 XPS 技术比较煤系黄铁矿和矿系黄铁矿表面吸附物质的碳元素差异,仅提出了与煤系黄铁矿共生或其他形式的碳质影响了其可浮性,并未深入分析其影响机理。于进喜<sup>[3]</sup>采用密度泛函理论平面波赝势方法研究了煤系黄铁矿体相中存在的碳原子掺杂现象改变了其浮选行为。郝朋等<sup>[4]</sup>采用密度泛函理论平面波赝势方法模拟计算了煤系黄铁矿表面碳原子的取代现象(化学取代)对其疏水性的影响,发现煤系黄铁矿表面存在的碳原子掺杂现象减弱了其亲水性,但并未考虑碳原子的物理吸附对其表面疏水性的影响规律。

本文通过润湿热及表面碳元素含量的测试试验,比较了矿系黄铁矿、煤系黄铁矿表面疏水性的差异及疏水性与表面碳元素的关系,并基于密度泛函理论模拟了水分子在理想黄铁矿、含碳原子吸附的煤系黄铁矿表面的吸附过程,通过吸附能、键 Mulliken 布居、电荷密度及电子态密度等参数比较了水分子在黄铁矿表面的吸附强度,从量子化学的角度揭示了煤系黄铁矿表面碳原子以物理吸附的存在形式对其表面疏水性影响的机理。

## 1 煤系黄铁矿的性质

### 1.1 试验样品

试验样品同于前期研究成果的试验样品<sup>[4]</sup>。先根据各试验样品表观选取块矿,块矿经锤碎后再经人工手选,再经破碎至 5 mm 并打磨抛光后置于无水酒精中,并用超声波清洗器对表面污染物进行数次清洗,立即真空干燥并用氮气封装,得到表面光滑的纯煤系黄铁矿作为表面碳质中碳元素含量测量的样品;

得到的纯煤系黄铁矿样品继续瓷磨得到 0.074 ~ 0.043 mm 的样品作为润湿热测试样品。

由前期研究成果<sup>[4]</sup>中对矿系黄铁矿和煤系黄铁矿矿物成分分析可看出,矿系黄铁矿和煤系黄铁矿中主要无机矿物为黄铁矿,说明矿系黄铁矿和煤系黄铁矿中黄铁矿纯度很高,这对后续测量煤系黄铁矿的润湿热是有必要的。

### 1.2 试验方法

润湿热的测量采用 CALVET 量热原理的三维传感器,由法国 Setaram 公司研发的 CS Evolution 微量热仪,全方位探测样品被液体润湿放出的热效应,真实反应样品的疏水性。

表面元素含量测量采用美国 AMRA 公司生产的 1820 型扫描电子显微镜,将表面光滑的矿系黄铁矿、煤系黄铁矿镀金处理后进行电子显微镜能谱扫描分析。

### 1.3 试验结果与讨论

#### 1.3.1 润湿热

在润湿过程中,气、液、固三相系统中的能量趋于降低,所减少的能量以热的形式放出,一般用润湿单位表面积或单位质量固体物料所放出的热量作为润湿热,它的大小反映了固-液分子间相互作用的强弱,若液体为水,润湿热越大,固体和水分子间的亲合力越强,固体表面容易被水润湿,为亲水性表面。润湿热越小,固体表面不易被水润湿,为疏水性表面<sup>[5]</sup>。对各样品进行润湿热的测量试验,其试验结果见表 1。

表 1 矿系黄铁矿和煤系黄铁矿的润湿热  
Table 1 Wetting heat of pyrite and coal-pyrite

试样	润湿热/(J·g <sup>-1</sup> )
矿系黄铁矿	-0.376
公乌素选煤厂	-0.293
凤凰山选煤厂	-0.242
煤系黄铁矿	
汪家寨选煤厂	-0.204
西曲选煤厂	-0.244

由表 1 可知,与矿系黄铁矿相比,公乌素、凤凰

山、汪家寨及西曲选煤厂的煤系黄铁矿润湿热较小,说明煤系黄铁矿和水分子吸附后释放出的热量较少,其与水作用程度弱于矿系黄铁矿。煤系黄铁矿因表面更强的疏水性导致其在煤炭浮选过程中更易上浮,进而导致精煤硫分偏高。

### 1.3.2 表面碳元素含量

因煤系黄铁矿本身特殊的成煤环境,本文着重对矿系黄铁矿和煤系黄铁矿表面碳质中的碳元素含量进行分析,其结果见表2。

表2 矿系黄铁矿和煤系黄铁矿表面碳质中的碳元素含量

Table 2 Carbon element content of pyrite and coal pyrite surface's carbon material

试样	区域标号	C/%	碳元素含量/%
矿系黄铁矿	1	3.30	3.30 ~ 4.54
	2	3.85	
	3	4.22	
	4	4.54	
	5	4.00	
	均值	3.98	
公乌素	1	10.91	9.04 ~ 12.09
	2	9.04	
	3	10.84	
	4	12.09	
	5	9.93	
	均值	10.56	
煤系黄铁矿	1	16.61	16.61 ~ 23.25
	2	17.11	
	3	23.25	
	4	17.28	
	5	20.81	
	均值	19.01	
西曲选	1	13.14	11.86 ~ 13.19
	2	10.61	
	3	12.72	
	4	11.86	
	5	13.39	
	均值	12.34	
凤凰山	1	14.26	10.02 ~ 14.26
	2	12.38	
	3	11.98	
	4	11.35	
	5	10.02	
	均值	12.00	

由表2可知,煤系类黄铁矿表面碳质中的碳元素含量较矿系类黄铁矿更高。

### 1.3.3 润湿热与表面碳元素含量的关系

煤系黄铁矿因成煤环境导致其表面覆盖碳质,故

着重分析煤系黄铁矿表面碳质中的碳元素与其疏水性的关系,煤系黄铁矿的润湿热与表面碳质中的碳元素含量的关系如图1所示。

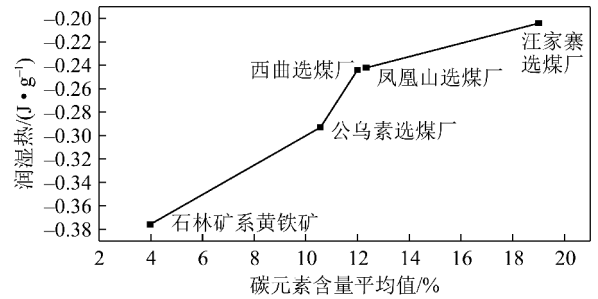


图1 煤系黄铁矿润湿热与其表面碳质中碳元素含量的关系

Fig. 1 Relationship between the adsorption energy and carbon element content of carbon material

由图1可知,与矿系黄铁矿相比,煤系黄铁矿表面的润湿热因其碳质中含有更高的碳元素而更小,疏水性更强;煤系黄铁矿表面的润湿热随表面碳质中碳元素含量的增大而增大,煤系黄铁矿表面碳质中的碳元素提高了其表面疏水性,这与邵绪新<sup>[2]</sup>的研究结果一致。

## 2 碳原子的吸附对煤系黄铁矿表面疏水性的影响

根据前期的模拟计算结果可知<sup>[4]</sup>,煤系黄铁矿表面可能存在碳原子取代硫原子的现象,并导致其表面的疏水性增强。但实际浮选过程中煤与黄铁矿的解离并不完全,碳原子更多地是以物理吸附的形式存在于煤系黄铁矿表面,故在研究煤系黄铁矿表面的疏水性时需重点考虑碳原子的吸附对其疏水性的影响规律<sup>[6]</sup>。本文以水分子在黄铁矿表面的吸附为例,采用基于密度泛函理论平面波赝势方法计算了碳原子在煤系黄铁矿表面的吸附对其疏水性的影响。

水分子在黄铁矿表面的吸附是一个电化学过程。吸附能是水分子在黄铁矿表面吸附后产生的能量,表征吸附体系的稳定性强弱,吸附能越小,吸附后的体系越稳定,反之,越差。利用式(1)计算水分子与黄铁矿表面的吸附能,其中, $E_{\text{ads}}$ 为水分子的吸附能; $E_{\text{X/slab}}$ 为水分子在黄铁矿表面吸附后体系的总能; $E_{\text{X}}$ 和 $E_{\text{slab}}$ 分别为吸附前水分子和表面的能量<sup>[7]</sup>。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{X/slab}} - E_{\text{X}} - E_{\text{slab}} \quad (1)$$

### 2.1 计算方法及模型

研究采用基于密度泛函理论的第1性原理计算方法,应用Materials Studio软件中的CASTEP模块<sup>[8-9]</sup>对自然界常见的黄铁矿(100)解理面进行结构优化和性质计算。表面优化的计算条件为:采用(2×

2) 表面超晶胞模型(分子式为  $\text{Fe}_{40}\text{S}_{80}$ ),  $285 \text{ eV}^{[4]}$  的平面波截断能、GGA 下的 PW91 交换关联函数及 Monkhorst-Pack  $k$  点取样密度 $^{[10-11]}$ ; 采用超软赝势(USP) $^{[12]}$  对价电子和离子实进行描述, 计算的价电子构型为  $\text{Fe}3d^64s^2, \text{C}2s^22p^2, 3s^23p^4$ ; 几何优化采用 BFGS 算法, 优化收敛标准: 原子位移收敛值为  $0.0002 \text{ nm}$ , 原子间作用力、内应力收敛值分别为  $0.8 \text{ eV} \cdot \text{nm}, 0.1 \text{ GPa}$ , 最大能量改变收敛值为  $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$ , 自洽迭代收敛精度为  $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ ; 计算态密度时采用的 Smearing 值为  $0.1 \text{ eV}$ ; 表面计算时采用 15 层原子层及 15 真空厚度的模型, 并在计算过程中固定基底 9 层原子层, 对表面 6 层原子进行弛豫 $^{[7]}$ ; 所有的计算都采用自旋极化(Spin polarization), 并在倒易空间中(Reciprocal space)进行。对水分子, 则将其放在  $20 \times 20 \times 20$  的周期性晶胞中并选取 Gamma 点进行结构优化计算 $^{[7]}$ 。

### (1) 水分子在理想黄铁矿表面的吸附模型

为了确定水分子( $\text{H}_2\text{O}$ ) 在黄铁矿表面的吸附方式, 首先分别对每个可能的吸附位进行测试并计算其吸附能, 结果分别如图 2, 表 3 所示。

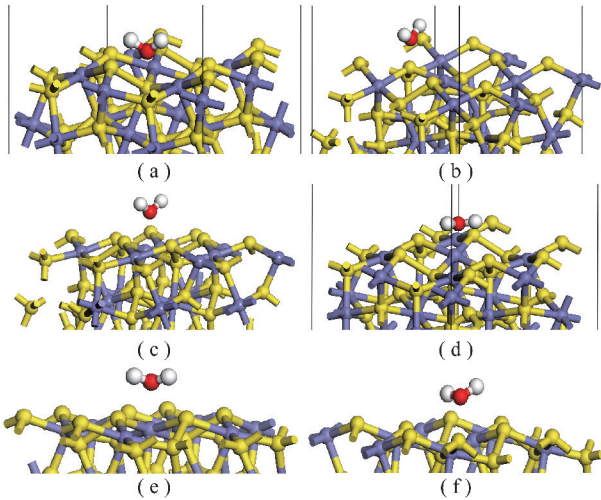


图 2 水分子在黄铁矿表面不同位置的平衡吸附构型

Fig. 2 Equilibrium adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  on different sites of pyrite

(a) 顶部低位硫; (b) 顶部高位硫; (c) 垂直于顶部铁位; (d) 平躺于顶部铁位(两个低位 S—H 键); (e) 平躺于顶部铁位(两个高位 S—H 键); (f) 平躺于顶部铁位(一个高位 S—H 键, 一个低位 S—H 键)

由图 2 和表 3 可知, 水分子吸附在顶部低位硫、垂直于顶部铁位及平躺于顶部铁位的吸附能均为负值, 且平躺于顶部铁位(形成两个低位 S—H 键) 吸附时的吸附能为最小, 顶部高位硫为正值, 说明水分子在理想黄铁矿(100)表面上可以吸附在顶部低位硫、垂直于顶部铁位及平躺于顶部铁位, 但很难吸附在顶部高位硫, 平躺于顶部铁位(形成两个低位 S—H 键) 的吸附方式最为稳定, 水分子主要以这种方式吸附在

理想黄铁矿(100)表面上。

表 3 水分子在理想黄铁矿表面不同吸附位的吸附能

Table 3 Adsorption energy of  $\text{H}_2\text{O}$  on different pyrite (100) surface sites

吸附位	吸附能/ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Top low-position S site	-11.89
Top high-position S site	13.11
Vertical to top Fe site	-38.01
Parallel to top Fe site(two low-position S—H bond)	-70.12
Parallel to top Fe site(two high-position S—H bond)	-60.79
Parallel to top Fe site(one high-position S—H, one low-position S—H)	-64.51

对几种吸附位置的计算结果表明, 水分子在铁位(形成两个低位 S—H) 的吸附最强, 在实际润湿过程中最易发生, 故本次研究选择此模型作为研究碳原子的吸附对水分子在黄铁矿表面吸附影响的计算基础。

### (2) 碳原子在黄铁矿表面的吸附模型

参照何茜对金原子在黄铁矿表面吸附位的优化结果 $^{[13]}$ , 本文为了确定碳原子在黄铁矿表面的吸附位置及吸附方式, 分别对碳原子可能的吸附位进行测试并计算其吸附能, 结果如表 4, 图 3 所示。

表 4 碳原子在黄铁矿表面不同吸附位的吸附能

Table 4 Adsorption energy of carbon atom on different sites of pyrite surface

碳原子初始吸附位置	吸附能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
铁原子正上方	-479.36
硫原子正上方	-477.10
铁硫键上方	-478.97

由图 3, 表 4 可知, 当碳原子的初始吸附位置置于铁原子正上方及铁硫键上方时, 碳原子在黄铁矿表面的吸附能几乎相等, 且碳原子的平衡吸附构型均位于铁硫键的正上方; 当碳原子的初始吸附位置置于硫原子正上方时, 碳原子在黄铁矿表面的吸附能略小, 为  $-477.10 \text{ kJ/mol}$ , 达到吸附平衡时, 碳原子位于两个硫原子之间。基于以上分析, 碳原子最终以吸附于铁硫键上方的方式最为稳定的吸附平衡态。

研究碳原子吸附对水分子在黄铁矿表面吸附的影响时, 将水分子置于吸附的碳原子之上, 如图 4 所示。

## 2.2 计算结果

### (1) 吸附能

利用式(1)计算水分子在理想黄铁矿表面及含

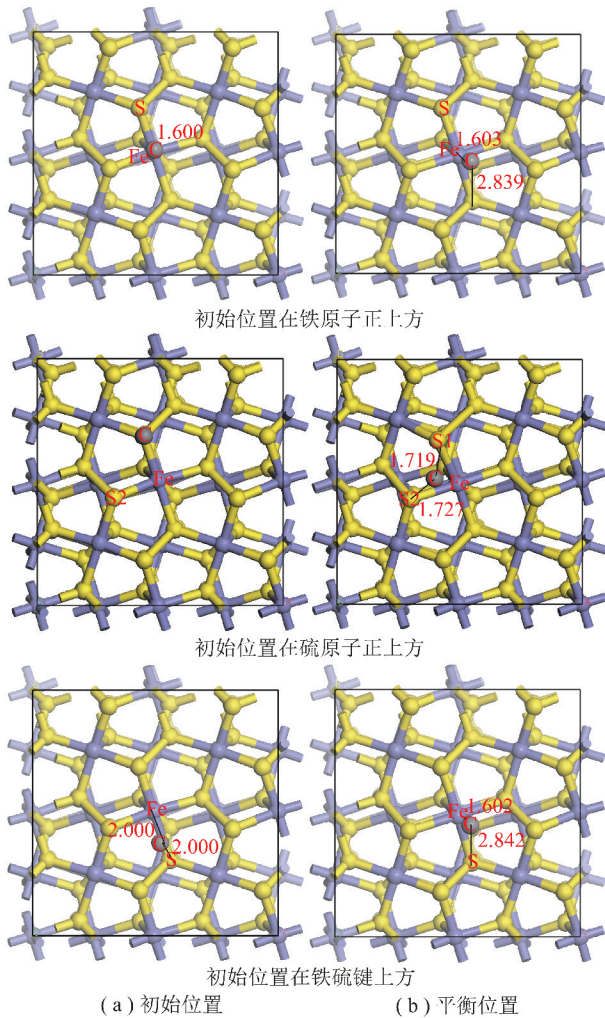


图3 碳原子在黄铁矿表面不同位置的平衡吸附构型  
Fig. 3 Equilibrium adsorption of carbon atom on different sites of pyrite

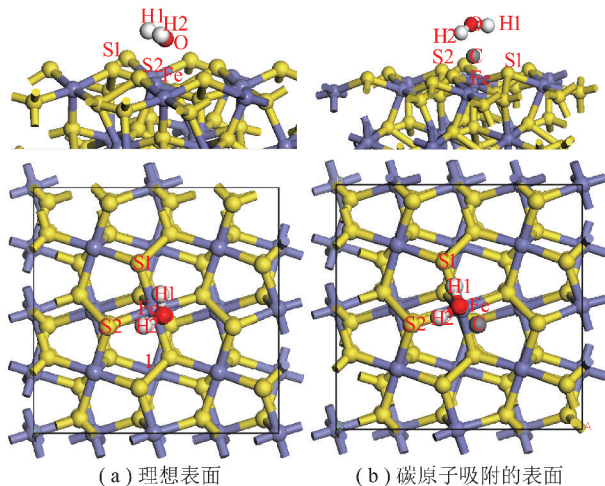


图4  $H_2O$  在黄铁矿表面的吸附构型

Fig. 4 Adsorption model of  $H_2O$  adsorption on pyrite surface

碳原子吸附的黄铁矿表面的吸附能,其结果见表5。

由表5可知,水分子在理想黄铁矿表面的吸附能为 $-70.12 \text{ kJ/mol}$ ,为放热的物理吸附过程,水分子可

表5  $H_2O$  在理想黄铁矿及含碳原子吸附黄铁矿表面吸附能

Table 5 Adsorption energy of  $H_2O$  on ideal pyrite surface and pyrite surface adsorbed by carbon atom

吸附模型	吸附能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$H_2O/\text{Fe}_{40}\text{S}_{80}$	-70.12
$H_2O/\text{Fe}_{40}\text{CS}_{80}$	42.45

自发地吸附于黄铁矿表面,黄铁矿表面宏观上表现为亲水;当水分子吸附在含碳原子吸附的黄铁矿表面后,吸附能升高至 $42.45 \text{ kJ/mol}$ ,水分子不可自发地吸附到黄铁矿表面含碳原子吸附处,说明吸附的碳原子改变了黄铁矿表面吸附碳原子处的对水分子的吸附性质,黄铁矿吸附碳原子处的表面由亲水性变为疏水性,从宏观上来看,黄铁矿表面的亲水性整体上减弱,这与吸附热的测量结果一致,吸附物中碳元素含量更高的煤系黄铁矿吸附热更小(由 $0.376 \text{ J/g}$ 减小到 $0.25 \text{ J/g}$ 左右),计算结果与 S. K. Kawatra<sup>[14-18]</sup>等国内外学者的研究结果一致。

## (2) Mulliken 布居

Mulliken 布居 (Population) 是由 Mulliken<sup>[19]</sup>提出的一种表示电荷在各组成原子之间的分布及成键情况的方法,并表征原子间的分布、转移及成键性质,当键的 Mulliken 布居数为较大正值时,表面原子间键呈现较强的共价性,反之电子云重叠度小,该键表现出离子性。表6列出了水分子在理想黄铁矿及含碳原子吸附的黄铁矿表面吸附后的键 Mulliken 布居。

表6  $H_2O$  在理想黄铁矿及含碳原子吸附的黄铁矿表面吸附后的键 Mulliken 布居

Table 6 Mulliken populaiton after  $H_2O$  adsorption on ideal pyrite surface and pyrite surface adsorbed by carbon atom

吸附模型	Bond	Population
$H_2O/\text{Fe}_{40}\text{S}_{80}$	Fe—O	0.14
	H1—S1	0.02
	H2—S2	0.03
$H_2O/\text{Fe}_{40}\text{CS}_{80}$	Fe—C	0.83
	C—O	0.01
	H1—S1	0.01
	H2—S2	0.03

由表6可知,水分子在理想黄铁矿表面的吸附主要通过表面的铁原子和水分子中的氧原子形成 Fe—O 键,水分子中的氢原子与表面的硫原子形成微弱的 H—S 键;水分子吸附在含碳吸附的黄铁矿表面后,水分子中的氧原子不与黄铁矿表面的铁原子直接成键,而是先与吸附的碳原子形成较弱的 C—O 键(0.01),

碳原子再与黄铁矿表面的铁原子形成较强的 Fe—C 键(0.83),氢原子与表面硫原子形成的 H—S 键基本不变,因连接水分子和黄铁矿表面的 C—O 键的共价性太弱,导致黄铁矿表面亲水性大幅减弱,由亲水变为疏水。

从原子电荷密度图 5 中可清晰得看到水分子在理想黄铁矿表面吸附后氧原子和表面铁原子之间的成键及在碳原子吸附的黄铁矿表面吸附后氧原子和碳原子、碳原子和铁原子之间的成键情况(背景色表示电荷密度为零,图中符号为原子符号),氧原子与表面铁原子之间电子密度较小,当水分子吸附在含碳原子吸附的黄铁矿表面后,铁原子和碳原子间的电子密度很大,Fe—C 键的共价作用很强,但碳原子和氧原子间的电子密度很小,C—O 键的共价作用非常微弱,这与键的 Mulliken 布居分析结果一致。

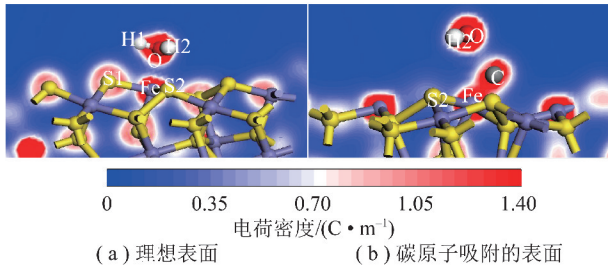
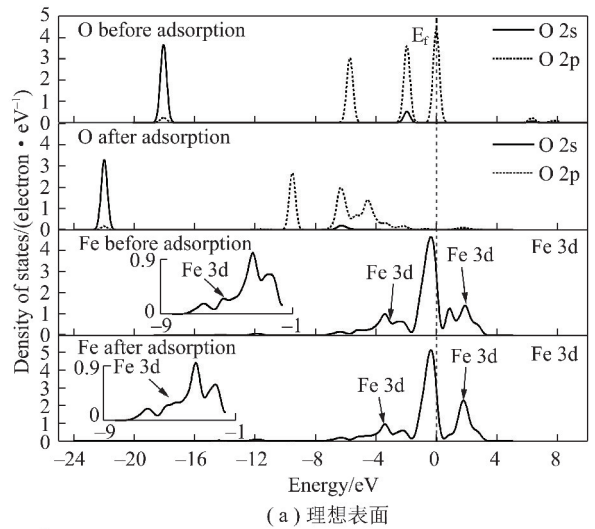


图 5 水分子在黄铁矿表面吸附后的电荷密度  
Fig. 5 Electron density map after H<sub>2</sub>O adsorption on pyrite surface

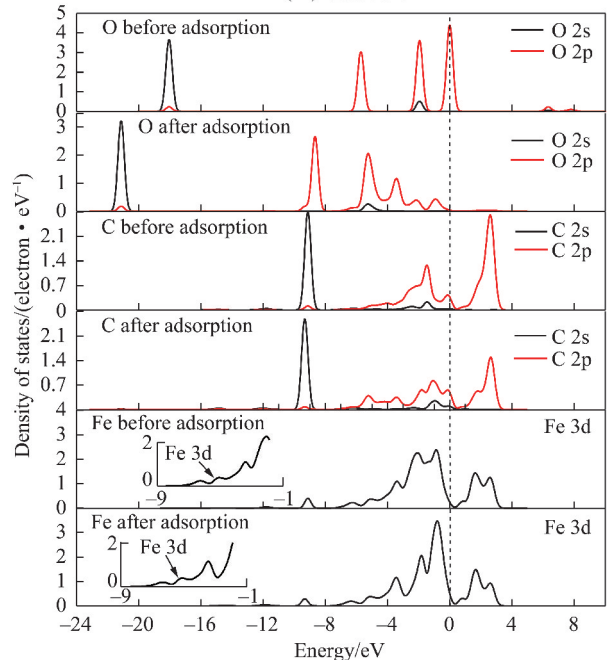
(3) 电子态密度

电子态密度是单位能量的电子态数目,直观地反映费米能级附近的电子密度组成,因费米能级处的电子结构反应性最强,可通过态密度图研究物质中各原子的反应活性<sup>[20]</sup>。本文研究对水分子在理想黄铁矿及含碳原子吸附的黄铁矿表面吸附前后成键的原子态密度进行了计算,因水分子在黄铁矿表面主要是通过 O 原子、C 原子与 Fe 原子之间的相互作用,故仅绘出 Fe—O、Fe—C 及 C—O 键吸附前后的 PDOS 图,结果如图 6 所示,能量零点设在费米能级处。

由图 6 可知,水分子在理想黄铁矿(100)表面吸附后,铁原子和氧原子的电子态密度发生明显的变化,O 2p 轨道的 3 个峰值和 2s 轨道的一个峰值均减小,且整体向低能量方向移动,表面氧原子的 2p 轨道和 2s 轨道均失去电子;费米能级附近处的 Fe 3d 的态密度变局域化,Fe 3d 出现在 0.4 ~ 3.9 eV 能量范围内的两个峰变成了一个峰,Fe 3d 与 O 2p 轨道成键电子态密度出现在 -1.6 ~ -8.2 eV 且杂化峰出现在 -6.7, -6.0 及 -4.1 eV 处,Fe 3d 与 O 2p 轨道间形成较强的  $\sigma$  共价键(M $\leftarrow$  $\sigma$ ),同时 Fe 3d 与 O 2p 轨道



(a) 理想表面



(b) 碳原子吸附的表面

图 6 H<sub>2</sub>O 在黄铁矿表面吸附前后原子态密度

Fig. 6 DOS of atom before and after H<sub>2</sub>O's adsorption on pyrite surface

形成的反键态密度出现在 0.4 ~ 2.5 eV,形成反馈配键(M $\rightarrow$  $\Pi$ ),黄铁矿(100)表面与水分子间通过  $\sigma$  共价键(M $\leftarrow$  $\sigma$ )和反馈配键(M $\rightarrow$  $\Pi$ )形成了较强的共价键,这与 Jianhua Chen 的计算结果一致<sup>[21]</sup>;当水分子吸附在含碳原子吸附的黄铁矿(100)表面时,Fe 3d 与 C 2p 轨道成键电子态密度出现在 -2.7 ~ -7.0 eV 且杂化峰出现在 -5.4, -3.5 eV 处,Fe 3d 与 O 2p 轨道间形成很强的  $\sigma$  共价键(M $\leftarrow$  $\sigma$ ),表面 O 的 2p 轨道和 2s 轨道向低能量方向移动,均失去少量电子,C 2p 与 O 2p 轨道在价带内形成非常弱的  $\sigma$  共价键(M $\leftarrow$  $\sigma$ ),这与上述键 Mulliken 布居分析及电荷密度结果一致。

### 3 结 论

(1) 润湿热及各黄铁矿样品表面碳质中碳元素含量的测量结果表明:与矿系黄铁矿相比,各煤系类黄铁矿因其表面碳质中含更高的碳元素而导致润湿热较小,疏水性较强。

(2)  $H_2O$  在黄铁矿(100)表面不同位置的吸附能计算结果表明  $H_2O$  可以吸附在顶部低硫位、垂直于顶部铁位及平躺于顶部铁位,但较难吸附在顶部高位硫,且以平躺于顶部铁位(形成两个低位 S—H 键)的吸附方式最为稳定。

(3) 水分子在理想黄铁矿及碳原子吸附的黄铁矿表面吸附后的吸附能、键 Mulliken 布居及电子态密度的对比结果表明,碳原子的物理吸附使水分子在黄铁矿表面的吸附能由负值变为正值,表面成键方式由 Fe—O 键变为 Fe—C—O 键,含碳原子吸附处的黄铁矿表面因碳原子的吸附由亲水变疏水,从量子化学的角度解释了煤系黄铁矿疏水性更强的机理。

### 参考文献(References):

- [1] 谢广元. 选矿学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2001.  
Xie Guangyuan. Mineral processing[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2001.
- [2] 邵绪新,唐跃刚,王鹏飞. 煤系黄铁矿和矿系黄铁矿的 ESCA 研究[J]. 煤质分析与利用,1994(2):9-18.
- [3] 于进喜. 煤系黄铁矿的理化特性分析及其浮选抑制剂研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2013.  
Yu Jinxi. Study on the physical and chemical characteristics of coal-pyrite and its inhibitors[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2013.
- [4] 郗朋,刘文礼,韩永华. 煤系黄铁矿晶格缺陷与可浮性的机理研究[J]. 煤炭学报,2016,41(4):997-1003.  
Xi Peng, Liu Wenli, Han Yonghua. Study on the mechanism of coal pyrite crystal lattice defects and floatability[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(4): 997-1003.
- [5] 黄波. 界面分选技术[M]. 北京:煤炭工业出版社,2008.
- [6] 许泽胜. 细粒煤黄铁矿浮选脱硫新工艺与方法的研究[D]. 徐州:中国矿业大学,1999.
- [7] 李玉琼. 晶格缺陷对黄铁矿晶体电子结构和浮选行为影响的第一性原理研究[D]. 南宁:广西大学,2011.  
Li Yuqiong. First principle study of the influences of lattice defects on the electronic structures and flotation behaviours of pyrite crystal [D]. Nanning: Guangxi University, 2011.
- [8] Clard S J, Segall M D, Pickard C J. First principles method using CASTEP[J]. Zeitschrift fur Kristallographie, 2005, 220(5/6): 567-570.
- [9] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [10] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [11] Pack J D, Monkhorst H J. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1977, 16(4): 1748-1749.
- [12] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [13] 何茜. 含金黄铁矿晶体结构、电子性质及浮选行为研究[D]. 南宁:广西大学,2015.  
He Qian. Study of gold-bearing electronic structure and flotation behavior[D]. Nanning: Guangxi University, 2015.
- [14] Kawatra S K, Eisele T C. Pyrite recovery mechanisms in coal flotation[J]. Int. J. Miner. Process, 1997, 50: 187-201.
- [15] Baker A F, Miller K J. Hydrolyzed metal ions as pyrite depressants in coal flotation: A laboratory study[R]. U. S. Bureau of Mines. Report of Investigations, RI 7518.
- [16] Raleigh C E, Aplan F F. The use of mineral matter dispersants and depressants during the flotation of bituminous coals[A]. Processing and Utilization of High-Sulfur Coals V[C]. 1993: 71-90.
- [17] Yancey H F, Taylor J A. Froth flotation of coal: Sulfur and ash reduction[R]. U. S. Bureau of Mines. Report of Investigations, RI 3263.
- [18] Shao Xuxin, Tang Yuegang. ESCA studies on surface properties and oxidation of coal-pyrites [A]. Processing and Utilization of High-Sulfur Coals V[C]. 1993: 579-586.
- [19] Mulliken R S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions IV. Bonding and antibonding in LCAO and valence-bond theories [J]. J. Chemical Physical, 1955, 23(12): 2343-2346.
- [20] Segall M D, Shah R, Pickard C J, et al. Population analysis of plane-wave electronic structure calculation of bulk materials[J]. Phys. Rev. B, 1996, 54: 16317-16320.
- [21] Chen Jianhua, Long Xianhao, Chen Ye. Comparison of multilayer water adsorption on the hydrophobic galena (PbS) and hydrophilic pyrite (FeS<sub>2</sub>) surface: A DFT study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(22): 11657-11665.