



## 复配表面活性剂对烟煤润湿性影响及微观机理研究

杜常博 程传旺 易富 黄惠杰 孙玮泽 陶晗

### 引用本文:

杜常博, 程传旺, 易富, 等. 复配表面活性剂对烟煤润湿性影响及微观机理研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(11): 346–355.  
DU Changbo, CHENG Chuanwang, YI Fu. Study on effect of compound surfactants on wettability of bituminous coal and its microscopic mechanism[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(11): 346–355.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1418>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 基于LNMR的表面活性剂对高阶煤孔隙润湿效果研究

Study on the effect of NMR-based surfactants on pore wetting of high-order coal  
煤炭科学技术. 2023, 51(S2): 111–120 <https://doi.org/10.12438/cst.2022-1974>

#### SDS/SDBS对无烟煤润湿性影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of the effect of SDS / SDBS on the wettability of anthracite  
煤炭科学技术. 2022, 50(12): 185–193 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0414>

#### 阳-阴离子表面活性剂协同非极性油对低阶煤浮选的影响

Effect of cationic-anionic surfactant synergistic non-polar oil on low-rank coal flotation  
煤炭科学技术. 2022, 50(9): 267–275 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/b58f1d0d-36a9-4ce0-ad04-673f7559594e>

#### 表面活性剂泡沫性能对煤中瓦斯缓释影响试验研究

Experimental study on the influence of surfactant foam properties on the slow release of gas in coal  
煤炭科学技术. 2023, 51(10): 129–139 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1765>

#### 表面活性剂改善浮选精煤脱水效果及其机理研究

Effect of surfactant on dewatering of flotation clean coal and its mechanism  
煤炭科学技术. 2019(11) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/55f486ae-0a43-4285-94d5-e305e8067e50>

#### OP/TX表面活性剂对煤泥加压脱水效果及滤饼结构的影响

Effect of OP/TX emulsifiers on the effectiveness of pressurised dewatering of coal slurry and the structure of the filter cake  
煤炭科学技术. 2023, 51(6): 275–285 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0327>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

杜常博,程传旺,易 富,等.复配表面活性剂对烟煤润湿性影响及微观机理研究[J].煤炭科学技术,2024,52(11):346–355.  
DU Changbo, CHENG Chuanwang, YI Fu, *et al.* Study on effect of compound surfactants on wettability of bituminous coal and its microscopic mechanism[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(11): 346–355.

## 复配表面活性剂对烟煤润湿性影响及微观机理研究

杜常博<sup>1</sup>,程传旺<sup>1</sup>,易 富<sup>1,2</sup>,黄惠杰<sup>1</sup>,孙玮泽<sup>1</sup>,陶 晗<sup>1</sup>

(1. 辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 北京京能地质工程有限公司, 北京 102300)

**摘 要:**煤尘污染是一个亟需解决的工程难题,传统的喷雾技术已难以满足现代工业化要求。为解决煤尘污染问题,以喷雾技术为基础,提高水喷雾添加剂对煤尘的润湿性能,选取快速渗透剂 T(快 T)、癸基葡糖苷(APG)、曲拉通 100(TX-100)和椰油酰胺丙基二甲基氧化胺(CAO)4 种表面活性剂,通过润湿时间对其单一润湿特性和复合润湿特性进行研究;采用 XPS 分析复合表面活性剂作用煤尘前后元素的变化;利用分子动力学模拟水/煤、水/表面活性剂/煤的相互作用,分析表面活性剂与煤之间的相对质量浓度、均方位移和相互作用能。结果表明:润湿时间随着表面活性剂质量分数的增大而降低,4 种表面活性剂溶液中煤尘的润湿时间均在质量分数为 0.2% 后趋于稳定;TX-100 与 APG 复配对煤尘的润湿时间有拮抗作用;快 T 和 APG 或 TX-100 复配均有协同作用,快 T 与 APG 在质量比为 2:2 时协同效果最强,相比于同质量分数的快 T 和 APG 单体溶液的润湿时间分别降低了 54.82% 和 50.54%;XPS 谱图中存在明显的 C 峰和 O 峰,C—O 官能团对煤尘润湿性的影响最为显著;复合表面活性剂的水峰与煤峰的重叠面积较大,表面活性剂促进了水分子在煤尘表面的吸附作用,使更多的水分子向煤表面移动;水/煤、水/单一表面活性剂和水/复配表面活性剂的相互作用能均为负,其相互作用能的大小为水/复合表面活性剂/煤<水/单一表面活性剂/煤<水/煤系统;复配表面活性剂比单一表面活性剂相比具有更好的润湿性,从宏观上表现为润湿时间的缩短,微观上表现为煤与水的负相互作用能减少。研究结果可为表面活性剂在煤尘润湿的选择和设计提供一定的参考。

**关键词:**煤尘;复配表面活性剂;润湿性能;XPS;分子动力学;吸附结构

**中图分类号:**TD714

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-2336(2024)11-0346-10

### Study on effect of compound surfactants on wettability of bituminous coal and its microscopic mechanism

DU Changbo<sup>1</sup>, CHENG Chuanwang<sup>1</sup>, YI Fu<sup>1,2</sup>, HUANG Huijie<sup>1</sup>, SUN Weize<sup>1</sup>, TAO Han<sup>1</sup>

(1. College of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Beijing Jingneng Geological Engineering Co., Ltd., Beijing 102300, China)

**Abstract:** Coal dust pollution is an urgent engineering problem that needs to be solved, and traditional spray technology has made it difficult to meet modern industrialization requirements. To solve the problem of coal dust pollution, based on spray technology used to improve the wetting performance of water spray additives on coal dust, four surfactants, namely, Fast Penetrant T (Fast T), Decyl Glucoside (APG), Trillatone 100 (TX-100) and Cocoamidopropyldimethylamine Oxide (CAO), were selected, and the single and composite wetting characteristics were investigated throughout the wetting time. XPS was used to analyze the changes in elemental content before and after the action; molecular dynamics were used to simulate the changes in water/coal, water/surfactant and composite surfactant before and after the action. XPS was used to analyze the changes in elemental composition before and after the action of the composite surfactants; molecular dynamics was used to simulate the interactions between water/coal and water/surfactant/coal and to analyze the relative concentrations, mean square displacements, and interaction energies between the surfactants and coal. The experimental results showed that the wetting

收稿日期:2023-10-08

策划编辑:宫在芹

责任编辑:刘雅清

DOI: 10.12438/cst.2023-1418

基金项目:辽宁省教育厅青年基金资助项目(LJKQZ2021153);辽宁工程技术大学首批“双一流”学科建设创新团队基金资助项目(LNTU20TD-12)

作者简介:杜常博(1992—),男,辽宁阜新人,副教授,博士,E-mail: duchangbo2839@163.com

通讯作者:易 富(1978—),男,河北张北人,教授,博士,E-mail: yifujyqj@163.com

time decreased with increasing surfactant concentration, and the wetting time of coal dust in the four surfactant solutions tended to stabilize above a mass concentration of 0.2%. The combination of TX-100 and CAO had an antagonistic effect on the wetting time of coal dust; the combination of Fast T and APG or TX-100 had a synergistic effect, and the synergistic effect was strongest when the mass ratio of Fast T to APG was 2 : 2. Compared with those of the same concentration of Fast T and APG monomer solution, the wetting time was 54.82% and 50.54% lower, respectively; there were obvious C and O peaks in the XPS spectrum; additionally, the effect of the C—O functional group on the wettability of coal dust was the most significant. Similarly, the overlap area between the water peaks of the composite surfactant and the coal peaks was greater, and the surfactant promoted the adsorption of water molecules on the surface of the coal dust so that more water molecules moved toward the coal surface. Similarly, the water/coal surface of the compound had a larger overlap area, and the water/coal surface of the compound had a larger overlap area. On the coal surface, the interaction energies of water/coal, water/single surfactant, and water/complex surfactant are all negative, and the magnitude of their interaction energies follows the order water/complex surfactant coal < water/single surfactant/coal < water/coal system. The compounded surfactant has better wetting properties than the single surfactant, which is manifested by the shortening of the wetting time at the macroscopic level and the increase in the negative interaction energy between coal and water at the microscopic level. The results of the study can provide some reference for the selection and design of surfactants for coal dust wetting.

**Key words:** coal dust; compound surfactant; wettability; XPS; molecular dynamics; adsorption structure

## 0 引言

煤炭行业是我国能源产业的支柱,在经济发展中起着至关重要的作用<sup>[1-3]</sup>。然而,在煤炭开采的过程中,煤尘的排放不仅导致周边环境  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  严重超标,而且煤矿工人过量吸入煤尘还会引发不可逆的尘肺病<sup>[4-5]</sup>。此外,悬浮的煤尘积累到一定的密度极易发生爆炸,存在巨大的安全隐患。因此,煤尘治理对煤炭行业具有重要的意义<sup>[6-7]</sup>。

目前普遍采用喷雾洒水与矿井通风等方法来抑制煤尘的扩散<sup>[8-9]</sup>,而煤尘为疏水物质,依靠纯水降尘的效率并不高<sup>[10]</sup>。表面活性剂大多具有优良的润湿和增溶性能,在防尘、消防、采油等方面发挥着重要作用<sup>[11-12]</sup>。在煤尘抑制领域,表面活性剂由于其具有降低表面张力、提高润湿能力的作用,常被用作润湿剂<sup>[13]</sup>。然而,单一的表面活性剂润湿煤尘所需的质量分数过高导致使用成本较高,因此近年来许多学者对不同类型表面活性剂复配对煤尘润湿协同作用进行了广泛的研究与试验;DING 等<sup>[14]</sup>对二元电解质与表面活性剂在煤尘抑制中的团聚和润湿行为进行了多尺度研究,发现与单一表面活性剂相比,其表面张力和沉降时间均有所提高;LI 等<sup>[15]</sup>通过表面张力、接触角和毛细上升试验,比较了 SDS 与 5 种添加剂的复合对粉尘润湿性能的影响,选择了 0.10% SDS 和 0.05%NaAc 作为润湿剂;SHI 等<sup>[16]</sup>以煤粉的表面张力、接触角和沉降时间为对象研究了几种非离子和阴离子表面活性剂对烟煤的复配润湿特性。

分子动力学是研究微观现象的一种有效方法,利用分子动力学研究界面表面活性剂吸附过程和煤尘表面润湿性已被广泛应用<sup>[17-18]</sup>。陈炫来等<sup>[19]</sup>选取

阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)采用分子动力学模拟方法,探究阴离子表面活性剂在煤矿除尘中的微观作用机理;韩方伟等<sup>[20]</sup>采用分子动力学模拟探究了非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO<sub>3</sub>)对褐煤润湿性能及润湿机理;LIU 等<sup>[21]</sup>研究了阴离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸钠(AEC)对煤表面润湿性的影响。GUO 等<sup>[22]</sup>采用分子动力学模拟方法,研究了 2 种亲水性不同的非离子表面活性剂对褐煤表面的润湿改性机理。在以往的研究中,学者们通常采用分子动力学方法来探究单一表面活性剂在煤尘表面的吸附过程及对煤尘润湿性的影响,针对表面活性剂组合的协同效应对煤尘润湿性的影响,尤其是将宏观和微观层面相结合的试验研究,目前相对较少。试验与模拟相结合不仅可以减少试验的盲目性,而且模拟结果还可以补充试验结果,从分子水平解释内部规律,从微观层面研究煤尘润湿机理,将更有利于化学抑尘技术的发展。

笔者采用试验和分子动力学模拟相结合的方法,从微观与分子的角度探究复配表面活性剂润湿烟煤的作用机理,根据润湿时间试验选择有效的复配方案,通过 XPS 分析复合表面活性剂作用前后元素及官能团的变化,采用分子动力学模拟,分析体系分子吸附结构、相对质量浓度分布、体系内水分子均方位移及相互作用能,从分子的角度解释复合表面活性剂对煤尘的协同润湿机理。

## 1 试验与仿真

### 1.1 材料

煤样为陕西榆林神木烟煤,首先将煤样粉碎,磨



成小于 0.074 mm 的尺寸供后续使用, 然后进行工业分析, 分析如下:  $M_{\text{ad}}=1.51\%$ 、 $V_{\text{daf}}=25.87\%$ 、 $FC_{\text{ad}}=56.23\%$ 、 $A_{\text{ad}}=16.43\%$ ; 其中,  $M_{\text{ad}}$  为干燥基水分,  $V_{\text{daf}}$  为干燥无灰基挥发分,  $FC_{\text{ad}}$  为空气干燥基固定碳含量,  $A_{\text{ad}}$  为干燥基灰分。

由于煤尘表面一般带负电, 阳离子表面活性剂基团吸附到煤表面后, 其疏水尾部与溶液接触导致润湿性变差, 因此, 研究的表面活性剂选择阴离子与非离子表面活性剂进行煤尘润湿试验。研究选择 4 种表面活性较好的非阳离子表面活性剂进行试验, 分别为曲拉通 100(TX-100、非离子)、癸基葡糖苷(APG、非离子)、快速渗透剂(快 T、阴离子)和椰油酰胺丙基二甲基氧化胺(CAO、两性离子)。

### 1.2 表面活性剂的润湿特性

煤尘的润湿时间能够最直观地反映溶液对煤尘的润湿性。将不同质量分数的表面活性剂溶液倒入直径 18 mm、高度 150 mm 的玻璃试管中, 液柱的高度为 120 mm, 待表面泡沫完全消失后, 通过漏斗将 0.2 g 的煤粉缓慢倒入溶液表面, 记录煤尘从溶液水平面完全沉入溶液所需时间。每种表面活性剂溶液对煤尘样品进行 3 次润湿试验以消除试验的误差<sup>[23]</sup>。另外, 采用 JY-82C 接触角测量仪和 BZY100 表面张力仪对纯水与表面活性剂溶液进行表面张力和接触角测量。

### 1.3 XPS

将试验所需的煤样在复合表面活性剂溶液中浸泡 12 h 后放入 40 °C 真空干燥箱中干燥 24 h。然后在 ESCALAB 250Xi 仪器上对煤样进行 XPS 分析, 扫描光谱的通过能量为 100 eV, 以 1.0 eV 的步长记录测量扫描的光谱, 在 20 eV 的通过能量下以 0.05 eV 的步长记录高分辨光谱, 采用 XPS 峰拟合软件进行数据拟合。

### 1.4 分子动力学模拟

分子动力学模拟的基本原理是利用计算机算法模拟原子或分子在一定时间内的运动和相互作用。基于牛顿运动定律, 模拟其分子结构及其在体系的行为, 来预测分子在力的作用下随时间变化的位置和速度, 通过赋予分子的状态、温度、压力等参数进而构筑一套模型和算法。这种方法广泛应用于研究物质的物理、化学性质, 如结构、热力学和动力学特性。通过模拟分子动力学模拟, 可以深入理解和预测复杂分子系统的行为<sup>[24]</sup>。由牛顿第二定律得到的原子微分方程为

$$a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i + f_i}{m_i} \quad (1)$$

$$F_i = \sum_{j(j \neq i)} (-\nabla U_{ij}) \quad (2)$$

式中:  $m_i$  为第  $i$  个原子的质量,  $u$ ;  $r_i$  为第  $i$  个原子的位置, nm;  $F_i$  为原子间作用力, N;  $f_i$  为其他的力, N;  $U_{ij}$  反映原子  $i, j$  间相互作用的势函数, J;  $a_i$  描述粒子在合力作用下的运动加速度,  $\text{m/s}^2$ ;  $dt$  表示对事件  $t$  的微小变化量。

使用 Materials studio 2020 软件进行模拟, 由于煤的组成成分非常复杂, 人们对煤的结构进行了广泛的研究, 提出了许多不同的结构, 比如 Wise 模型、Wender 模型和 Hatcher 模型<sup>[25]</sup>, Hatcher 模型分子结构以疏水芳香烃为主, 虽然不是真正意义上的烟煤模型, 但它含有烟煤中所含羟基、羧基和羰基等官能团基本上可以代表烟煤。因此, 研究选择 Hatcher 作为煤结构进行相应的分子动力学模拟, Hatcher 模型与各分子模型如图 1 所示。用非晶胞模块构建了包含 10 个煤分子和包含 4 个 APG 分子、4 个快 T 分子和 1 000 水分子的 AC 盒子, 将 AC 盒子置于具有三维边界的矩阵单元中。采用 Build Layer 搭建水/煤系统和水/表面活性剂/煤系统, 并在每个系统的上方添加约 3 nm 的真空层, 以防止周期性边界条件的影响。使用 Forcite 模块进行分子动力学仿真。仿真过程在 NVT 系综下进行, 温度为 298 K, 原子均方设为  $20.92 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{nm})$ , 能量偏差设为  $4.18 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$ 。初始速度为 random, 基于 Nose 方法的温度控制程序进行仿真, 总模拟时间为 300 ps。

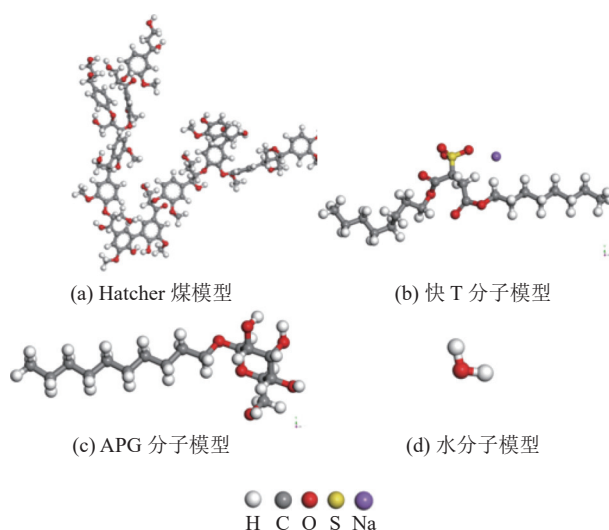


图 1 分子模型

Fig.1 Molecular models

## 2 试验结果与分析

### 2.1 单一表面活性剂润湿分析

以煤尘从表面活性剂溶液表面完全消失的时间

来表示表面活性剂对煤尘的润湿性,煤尘所需的润湿时间越短,表明表面活性剂对煤尘的润湿性越强,不同表面活性剂不同质量分数对煤尘的润湿时间如图2所示。由图2可知,随着表面活性剂质量分数的增加,煤尘的润湿时间逐渐减少,当达到一定的质量分数时,煤尘的润湿时间不再大幅度降低。这种现象与表面活性剂的临界胶束浓度(Critical Micelle Concentration, CMC)有关,即在低质量分数范围内,随着表面活性剂质量分数的升高,溶液界面处的吸附层密度增大,煤尘更容易润湿;吸附层饱和后,溶液对煤尘的润湿性达到平衡状态,不再显著降低。试验结果显示:4种表面活性剂溶液中快T对煤尘的润湿性最好,在质量分数为0.05%时对煤尘的润湿时间仅为21.03 s,APG、CAO、TX-100在0.05%时润湿时间分别为42.51、37.61、33.64 s,4种表面活性剂溶液对煤尘的润湿时间均在质量分数为0.2%时后趋于稳定,这说明表面活性剂在质量分数为0.2%时已经具有良好的润湿性,当质量分数继续增大时,煤尘的润湿时间变化不明显。因此选择0.2%作为最佳试验质量分数。

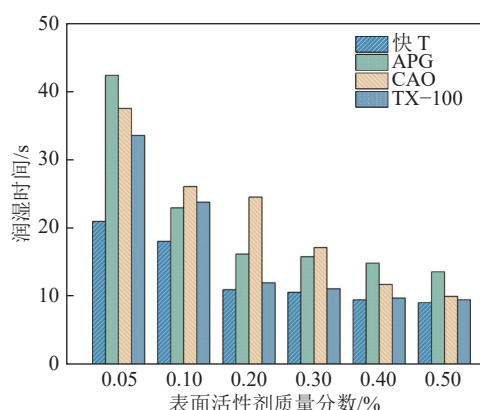


图2 单一表面活性剂对煤尘的润湿时间

Fig.2 Settling time of single surfactant on coal dust

## 2.2 表面活性剂两两复配分析

将4种表面活性剂分别以4:0、3:1、2:2、1:3和0:4的质量比两两复配,溶液质量分数为0.2%。不同质量比下,复配表面活性剂对煤尘的润湿时间的试验结果如图3所示, TX-100与APG复配溶液对煤尘的润湿时间高于单体表面活性剂溶液,说明TX-100与APG复配有拮抗作用; CAO与TX-100、APG和快T复配溶液对煤尘的润湿时间介于单体表面活性剂对煤尘的润湿时间之间,这说明CAO与TX-100、APG和快T复配既没有拮抗作用也没有协同作用;在TX-100与快T和APG与快T溶液中,复配表面活性剂对煤尘的润湿时间均低于单体表面

活性剂溶液,其中TX-100与快T的质量比为1:3时,煤尘的润湿时间为7.14 s,相比于同质量分数的快T(12.04 s)和TX-100(16.25 s)单体溶液的润湿时间分别降低了40.7%和56.06%。快T与APG的质量比为2:2时,煤尘的润湿时间仅为5.44 s,相比于同质量分数的快T(12.04 s)和APG(11.03 s)单体溶液的润湿时间分别降低了54.82%和50.54%,这说明了复配后的表面活性剂润湿性能得到了明显改善。这是由于非离子表面活性剂APG和TX-100具有一定的正电荷,与阴离子表面活性剂快T的作用相互增强,由于阴离子表面活性剂可以携带更多的水分子,所以非离子和阴离子的协同作用能够使煤尘在最短时间内润湿。

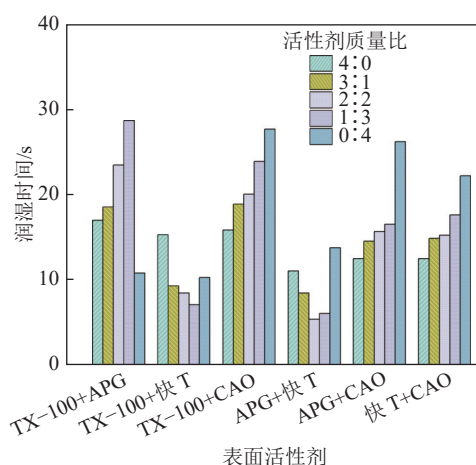


图3 表面活性剂复配后对煤尘的润湿时间

Fig.3 Settlement time of coal dust after surfactant compounding

由上述表面活性剂两两复配结果可知,快T与APG和TX-100复配具有较好的协同性,最佳复配比例为 $m(\text{APG}):m(\text{快T})=2:2$ , $m(\text{快T}):m(\text{TX-100})=1:3$ 。为了得到最佳煤尘润湿时间,按照 $m(\text{APG}):m(\text{快T})=2:2$ 、 $m(\text{快T}):m(\text{TX-100})=1:3$ 比例复配,探究煤尘润湿时间与复配表面活性剂质量分数的关系。

图4为2种复配表面活性剂不同质量分数下煤尘的润湿时间,可以发现煤尘的润湿时间随着复合表面活性剂质量分数的增加而减少,在质量分数从0.05%~0.1%时降低尤为显著。其中以快T与APG复配体系的润湿时间下降最快,从13.12 s下降至5.44 s,快T与TX-100复配体系从15.37 s下降至7.14 s,对比2种复配表面活性剂,快T与APG复配润湿性优于快T与TX-100复配,且快T与APG复配最先达到CMC,其CMC约为0.1%。考虑使用成本,选择 $m(\text{APG}):m(\text{快T})=2:2$ ,两者混合质量分数为0.1%的复合表面活性剂进行后续试验。

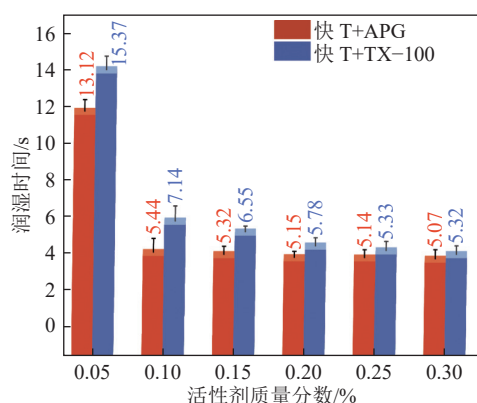


图4 快 T 与 APG 和 TX-100 复配后在不同质量分数下对煤尘的润湿时间

Fig.4 Settling time of coal dust at different mass concentrations after combination of fast T with APG and TX-100

煤润湿的前提是液体表面张力低于煤的临界表面张力。经过测试,纯水的表面张力为 72.1 mN/m,表面张力过高导致其对煤尘的润湿效果较差,0.1% 快 T 的表面张力为 29.8 mN/m,0.1% 的 TX-100 的表面张力为 34.32 mN/m,而 0.1% 复合表面活性剂的表面张力为 27.63 mN/m,可以发现相较于单一表面活性剂而言,复合表面活性剂溶液的表面张力较单一表面活性剂有所降低。

各溶液与煤尘的接触角如图 5 所示,煤样与纯水接触时,接触角为 74.69°,0.1% 快 T 与煤样的接

触角为 23.55°,0.1% 的 APG 的与煤样的接触角为 27.34°,复合表面活性剂溶液与煤样的接触角为 21.43°,这一现象表明了快 T 与 APG 复配取得了较好的协同作用,说明复合表面活性剂能够显著改善煤尘的润湿性。

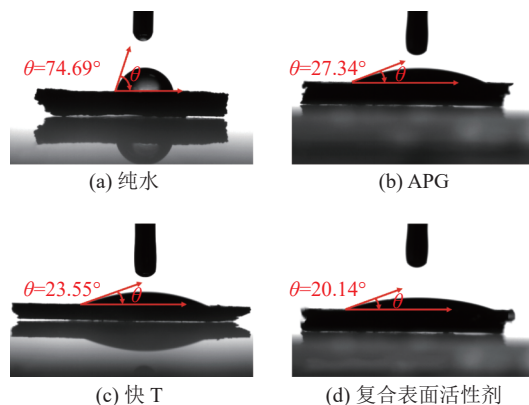
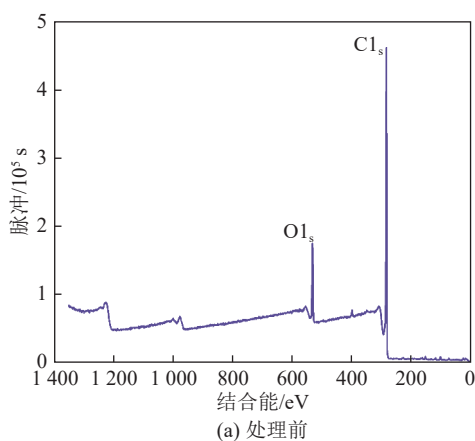


图5 接触角测量

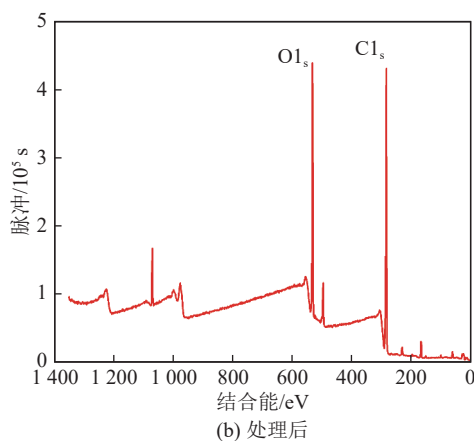
Fig.5 Measurement of contact angle

### 2.3 XPS 分析

为了进一步探究复合表面活性剂对煤尘润湿性的影响,采用 XPS 分析了原煤和复合表面活性剂处理煤(简称处理煤)前后元素与官能团的变化,获得结合能 0~1 400 eV 的宽扫描谱如图 6 所示。利用 XPS 峰拟合软件对复合表面活性剂作用前后煤表面  $C_{1s}$  峰区进行拟合,得到的曲线如图 7 所示。



(a) 处理前



(b) 处理后

图6 复合表面活性剂处理前后煤的 XPS 宽能谱

Fig.6 XPS broad energy spectrum of coal before and after composite surfactant treatment

如图 6 所示,XPS 谱图中出现了明显的 C 峰和 O 峰,它们是复合表面活性剂作用前后煤表面的主要成分,采用定量峰分析法测定表面元素的质量分数, $C_{1s}$  和  $O_{1s}$  含量变化见表 1,煤样中 C—C/C—H 的峰面积比例最大,这部分 C 原子归属于煤中的芳香结构 C 及其取代烷烃,煤样中芳香结构 C 含量达

到 64.93%,说明烟煤中的碳以芳香结构碳为主<sup>[26]</sup>,这与研究建立的 Hatcher 模型分子模型相似,保证了分子动力学模拟结果与实际结果的一致性。

复合表面活性剂作用后的煤表面的  $C_{1s}$  峰和  $O_{1s}$  峰发生了明显的变化,表面活性剂作用后的  $C_{1s}$  含量由 88.51% 降低至 72.66%, $O_{1s}$  含量由 11.49%



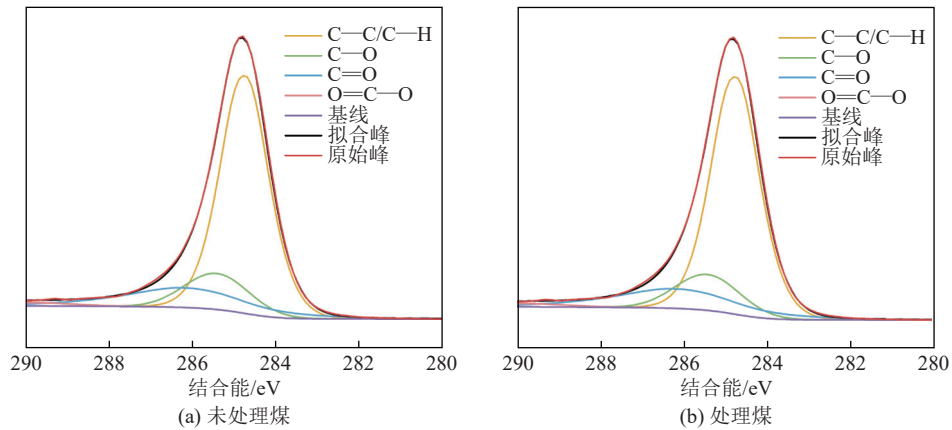


图 7 复合表面活性剂处理前后煤的 C1<sub>s</sub> 峰  
Fig.7 C1<sub>s</sub> peaks of coal before and after composite surfactant treatment

表 1 复配表面活性剂在吸附之前和之后煤表面上 C1<sub>s</sub> 和 O1<sub>s</sub> 含量及 C 的相对百分比

Table 1 Content of C1<sub>s</sub> and O1<sub>s</sub> and the relative percentage of C on the surface of coal before and after adsorption

类别	未处理煤		处理煤	
	结合能/eV	原子/%	结合能/eV	原子/%
C1 <sub>s</sub>	284.84	88.51	284.41	72.66
O1 <sub>s</sub>	532.60	11.49	531.83	27.34
C—C/C—H	284.70	64.93	284.80	61.91
C—O	285.09	9.99	286.30	31.36
C=O	285.79	22.17	287.50	2.34
O=C—O	289.87	2.91	289.08	4.39

提高至 27.34%，这主要是由于表面活性剂在煤尘表面的吸附导致煤的表面含碳官能团被表面活性剂所覆盖。这也说明表面活性剂对煤尘的润湿改性主要体现为表面活性剂对煤尘的吸附作用。

由图 7 可以看出，拟合的曲线接近原始曲线，煤表面主要有 4 种碳形态，分别为 C—C/C—H、C—O、C=O 和 O=C—O，采用元素灵敏度因子法，将峰面积换算成含量，得到不同官能团的相对含量，通过对 C1<sub>s</sub> 峰的分析，计算出 4 种基团的含量(表 1)，4 种官能团中，C—O 官能团的变化最显著，说明其对煤表面的润湿性影响最大。未处理煤的疏水官能团 C—C/C—H 含量为 64.93%，处理煤的 C—C/C—H 含量降低至 61.91%，另外，复合表面活性剂处理前后煤表面的亲水官能团 C—O 从 9.99% 升高至 31.36%，说明复配表面活性剂的疏水端与煤尘表面结合，亲水端面对水相，煤的亲水性增强。

3 分子动力学模拟结果与分析

3.1 吸附结构

水/煤系统和水/复合表面活性剂/煤系统微观作用过程如图 8 所示，由于水分子间的相互作用，2 个

系统的水分子经过分子动力学后铺展，浸润在煤样表面，分子的平衡位置由初始位置向下移动(图 8a)；水/煤系统中的水分子横向扩散面积较大，而水/复合表面活性剂/煤系统中的水分子横向扩散程度较小(图 8b)。这是由于表面活性剂分子的亲水基团吸引水分子，引导体系中的水分子聚集在煤分子周围，吸引水分子向煤尘移动有效地覆盖了煤分子表面的疏水位点，使水分子更容易吸附在煤分子表面，有利于煤尘的润湿。

3.2 相对质量浓度分析

各组分子在平衡时水和煤在 Z 轴的相对浓度如图 9 所示，峰值越高，表明分子和原子的密度越高。在不添加表面活性剂的情况下，水/煤系统中的水分子沿 Z 轴的分布范围为 4.4 ~ 5.6 nm，吸附层厚度约为 1.2 nm，加入表面活性剂之后，表面活性剂的水分子的分布范围为 3.7 ~ 5.8 nm，吸附层厚度约为 2.1 nm。即在复合表面活性剂的作用下，水峰与煤峰的吸附层厚度增加，重叠面积较大，说明煤表面吸附了一些水分子，这也进一步解释了表面活性剂的作用。

3.3 均方位移(D<sub>MS</sub>)分析

通过计算水分子在煤表面的均方位移(D<sub>MS</sub>)和

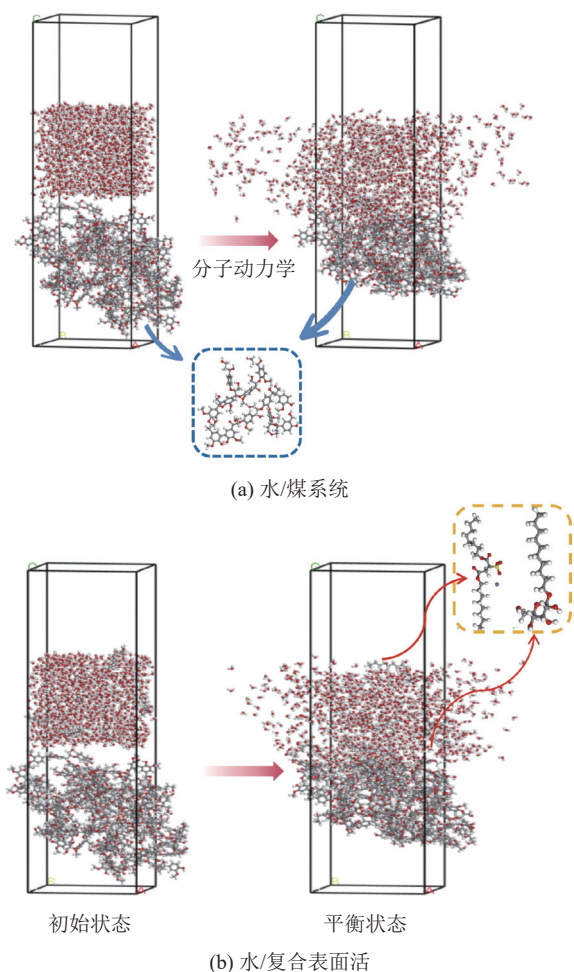


图8 微观作用过程

Fig.8 Microscopic action process

扩散系数( $D$ ),可以评价表面活性剂分子和水分子在煤表面的迁移率<sup>[27]</sup>, $D_{MS}$ 和 $D$ 的计算公式如下:

$$D_{MS} = \frac{1}{N} \sum_1^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \quad (3)$$

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_1^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \quad (4)$$

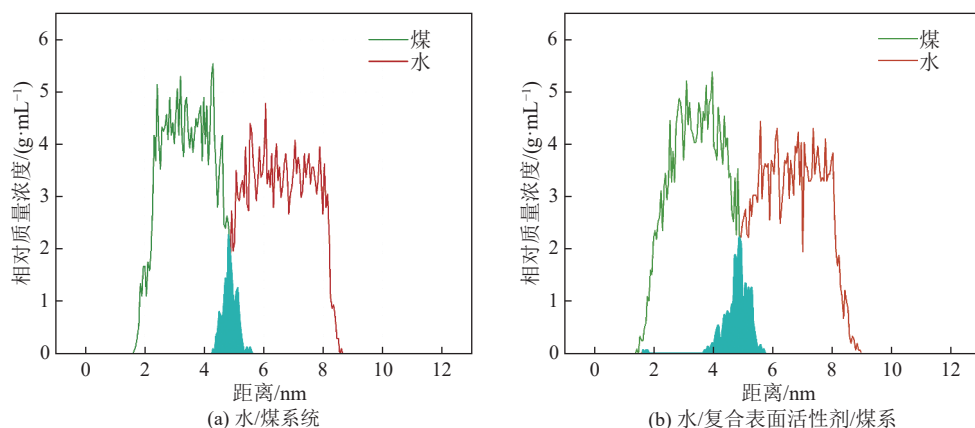


图9 相对质量浓度分布曲线

Fig.9 Relative concentration distribution curves

式中: $D_{MS}$ 为均方位移, $10^{-20} \text{ m}^2$ ;  $N$ 为扩散分子的数量; $\mathbf{r}(t)$ 和 $\mathbf{r}(0)$ 分别为分子在时间 $t$ 和 $t=0$ 的位置矢量; $t$ 为模拟时间,s。

水分子的 $D_{MS}$ 如图10所示, $R$ 表示相关系数,根据式(1)和式(2)计算出未添加表面活性剂和添加单一表面活性剂以及复合表面活性剂的水分子扩散系数 $D$ ,水的 $D$ 值越低,说明水分子的扩散程度越小。未添加表面活性剂时,水的扩散系数 $D$ 为1.03,单独添加APG和快T时,计算得到扩散系数 $D$ 分别为0.69和0.63,添加复合表面活性剂时扩散系数 $D$ 为0.61。这主要是由于表面活性剂分子中的羟基等含氧官能团与 $\text{H}_2\text{O}$ 之间的相互作用更强,分子中含有的含氧官能团可以与水形成更多的氢键,限制了水分子的扩散,使其能够有效地结合水分子。同时,更多的水分子被吸附在煤尘,使煤尘表现出更优异的润湿性能。同时这也说明快T比APG对煤尘具有更好的润湿性,而且复配表面活性剂这种方式比单一添加表面活性剂的效果要好。

### 3.4 相互作用能

为了比较表面活性剂的相互作用强度,计算了水/煤、水/单一表面活性剂/煤和水/复合表面活性剂/水体系的相互作用能,相互作用能计算公式如下<sup>[28]</sup>:

$$E_{\text{int}} = (E_t - E_w - E_c)/2 \quad (5)$$

$$E_{\text{int}} = (E_t - E_s - E_{c+w} - E_c - E_{w+s} + E_w + E_{s+c})/2 \quad (6)$$

式中: $E_{\text{int}}$ 为体系相互作用能, $E_t$ 为体系总能量, $E_c$ 、 $E_s$ 、 $E_w$ 分别为煤表面能、表面活性剂能、水能, $E_{w+c}$ 、 $E_{s+c}$ 、 $E_{s+w}$ 分别代表水和煤、表面活性剂和煤、表面活性剂和水总能量,kJ/mol。

根据式(5)和式(6)计算得到各系统的相互作用能见表2,水/煤、水/APG/煤、水/快T/煤与水/复合表面活性剂/煤的相互作用能均为负值,分别为-259.35、



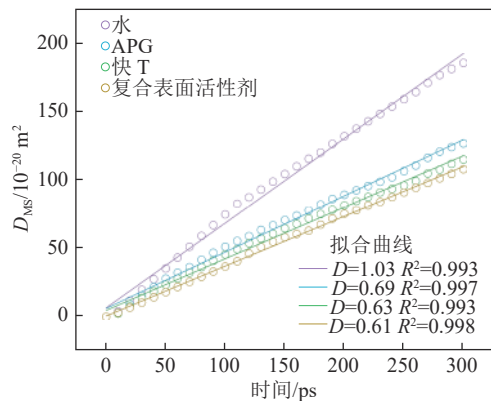


图 10 水、单一表面活性剂与复配表面活性剂系统中水分子的  $D_{MS}$  曲线

Fig.10  $D_{MS}$  curves of water molecules in water, single surfactant and mixed surfactant systems

-317.91、-328.92、-342.87 kJ/mol, 这表明吸附均为自发过程, 相互作用能的值越小, 说明其吸附能力越强, 在体系中越稳定。3 种表面活性剂体系的相互作用能都低于纯水。水/快 T/煤体系相互作用能小于水/APG/煤, 复合表面活性剂相互作用能比单一表面活性剂体系的相互作用能小, 这说明快 T 对煤尘的吸附能力强于 APG, 复合表面活性剂对煤尘的吸附能力强于单一表面活性剂, 在宏观润湿试验中表现为对煤尘具有更好的润湿性。这也从分子角度解释了润湿试验中快 T 对煤尘的润湿性结果优于 APG, 快 T 与 APG 复合后对煤尘的润湿性结果优于单一表面活性剂的原因, 说明表面活性剂复配对煤尘的润湿性更好。

表 2 水、单一表面活性剂与复配表面活性剂处理前后水分子与煤的相互作用能

Table 2 Interaction energy between water molecules and coal before and after treatment with water, single surfactant and compound surfactant

处理方法	$E_{mw}/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$E_l/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$E_c/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$E_w/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$E_d/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$E_{c+w}/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$E_{s+c}/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$E_{w+s}/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
水/煤	-259.35	-5 937.12	3 944.16	-9 362.58	—	—	—	—
水/APG/煤	-317.90	-5 832.95	3 903.12	-9 253.86	132.08	-4 923.23	4 154.43	-9 408.55
水/快T/煤	-328.92	-5 796.76	3 895.13	-9 104.88	138.33	-4 973.51	3 989.24	-9 314.52
水/复配表面活性剂/煤	-342.87	-5 720.11	3 883.80	-9 055.66	143.65	-5 007.31	3 854.23	-9 255.94

3.5 复配表面活性剂对煤尘润湿协同机理

如图 11 所示, 阴离子表面活性剂快 T 的离子基团之间带有同种电荷, 存在静电排斥作用, 使基团之间的距离相对较大<sup>[6]</sup>, 在复合溶液中, 由于非离子表面活性剂 APG 与水具有很强的氢键亲和性, 因此 APG 分子夹杂在快 T 分子之间, 填补了快 T 离子基团吸附层的空隙, 减小了快 T 分子之间的静电斥力

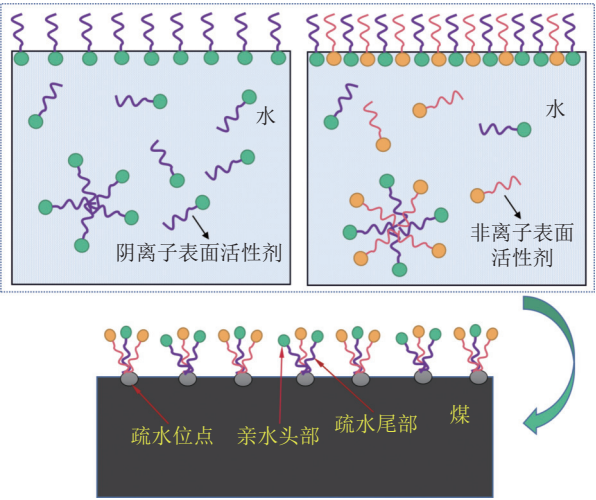


图 11 复合表面活性剂之间的协同作用

Fig.11 Synergistic effect between composite surfactants

使得溶液的表面张力减小<sup>[29]</sup>。另外, 表面活性剂因其含有大量的亲水基团, 亲水基团与水分子接触, 使得与水分子产生的氢键作用增强, 可以携带更多的水分子, 水分子被吸引向煤尘移动, 表面活性剂疏水尾吸附在煤的疏水位点可以使煤表面更加亲水, 非离子型表面活性剂的分子基团根据其疏水尾巴的疏水相互作用聚集在阴离子型表面活性剂的疏水尾巴上, 煤表面亲水层面积成倍增加使煤尘更容易被润湿<sup>[16]</sup>。

4 结 论

1)TX-100 与 APG 复配溶液对煤尘的润湿时间有拮抗作用; 快 T 和 APG 或 TX-100 复配均有协同作用, CAO 与 TX-100、APG 和快 T 复配对煤尘的润湿时间既没有拮抗作用, 也没有协同作用; 质量分数为 0.2% 的单一表面活性剂对煤尘的润湿性最佳。

2)煤样中 C—C/C—H 的峰面积比例最大, 与 Hatcher 模型分子模型相似; 复合表面活性剂作用后的 C1<sub>s</sub> 质量分数由 88.51% 降低至 72.66%, O1<sub>s</sub> 质量分数由 11.49% 提高至 27.34%; 对煤尘的润湿改性作用主要是降低煤尘的疏水官能团, 提高亲水官能团

相对含量,从而改善煤尘的润湿性。

3)表面活性剂分子的疏水基团吸附在煤的表面,而亲水基团则面对水分子,并将水分子聚集在煤分子周围。煤/水界面处的吸收层厚度由 1.2 nm 增加到 2.1 nm,3 种表面活性剂体系的相互作用能都低于水,对煤尘的润湿效果排序为复合表面活性剂>单一表面活性剂>水。

#### 参考文献(References):

- [1] 秦波涛,蒋文婕,史全林,等. 矿井粉煤灰基防灭火技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 329–342.  
QIN Botao, JIANG Wenjie, SHI Quanlin, et al. Research progress on fly ash foundation technology to prevent and control spontaneous combustion of coal in mines[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 329–342.
- [2] SUN L L, ZHANG C, WANG G, et al. Research on the evolution of pore and fracture structures during spontaneous combustion of coal based on CT 3D reconstruction[J]. Energy, 2022, 260: 125033.
- [3] YANG X H, YU H M, ZHAO J W, et al. Research on the coupling diffusion law of airflow-dust-gas under the modularized airflow diverging dust control technology[J]. Powder Technology, 2022, 407: 117703.
- [4] WANG K, MA X P, JIANG S G, et al. Application study on complex wetting agent for dust-proof after gas drainage by outburst seams in coal mines[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2016, 26(4): 669–675.
- [5] 刘博,张明军,文虎. 煤尘抑尘剂的研究应用现状及发展趋势[J]. 煤矿安全, 2018, 49(8): 206–209.  
LIU Bo, ZHANG Mingjun, WEN Hu. Research application status and development of dust suppressant[J]. Safety in Coal Mines, 2018, 49(8): 206–209.
- [6] 周刚,李帅龙,徐乙鑫,等. 杉木锯屑基高吸水抑尘材料制备及效果分析[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(2): 232–242.  
ZHOU Gang, LI Shuailong, XU Yixin, et al. Preparation and effect analysis of cedar sawdust-based super absorbent dust suppressant material[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(2): 232–242.
- [7] XU R X, YU H M, DONG H, et al. Preparation and properties of modified starch-based low viscosity and high consolidation foam dust suppressant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 452: 131238.
- [8] 王鹏飞,邬高高,田畅,等. 基于正交试验的内混式空气雾化喷嘴结构参数优化[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(9): 129–139.  
WANG Pengfei, WU Gaogao, TIAN Chang, et al. Structural parameters optimization of internal mixing air atomizing nozzle based on orthogonal experiment[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(9): 129–139.
- [9] 周福宝,辛海会,魏连江,等. 矿井智能通风理论与技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 313–328.  
ZHOU Fubao, XIN Haihui, WEI Lianjiang, et al. Research progress of mine intelligent ventilation theory and technology[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 313–328.
- [10] FAN T, ZHOU G, WANG J Y. Preparation and characterization of a wetting-agglomeration-based hybrid coal dust suppressant[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 113: 282–291.
- [11] ZHOU G, MA Y L, FAN T, et al. Preparation and characteristics of a multifunctional dust suppressant with agglomeration and wettability performance used in coal mine[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 132: 729–742.
- [12] SHENG Y J, PENG Y C, YAN C B, et al. Influence of nanoparticles on rheological properties and foam properties of mixed solutions of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants[J]. Powder Technology, 2022, 398: 117067.
- [13] WANG Q G, TUO L N, ZHOU G, et al. Effect of silicones and polymers on the wetting and foaming properties of anionic and nonionic hydrocarbon surfactants[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(54): 81713–81725.
- [14] DING X H, WANG D F, LUO Z M, et al. Multi-scale study on the agglomerating and wetting behaviour of binary electrolyte-surfactant coal dust suppression based on multiple light scattering[J]. Fuel, 2022, 311: 122515.
- [15] LI J L, ZHOU F B, LIU H. The selection and application of a compound wetting agent to the coal seam water infusion for dust control[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2016, 36(4): 192–206.
- [16] SHI G Q, HAN C, WANG Y M, et al. Experimental study on synergistic wetting of a coal dust with dust suppressant compounded with noncationic surfactants and its mechanism analysis[J]. Powder Technology, 2019, 356: 1077–1086.
- [17] 聂文,牛文进,鲍秋,等. 基于 Dmol3 模块的不同表面活性剂对煤尘润湿性的影响[J]. 煤炭学报, 2023, 48(3): 1255–1266.  
NIE Wen, NIU Wenjin, BAO Qiu, et al. Effect of different surfactants on the wettability of coal dust based on Dmol3 module[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(3): 1255–1266.
- [18] 张健,许博,魏建平,等. 基于粗糙度的煤体表面接触角数值模拟研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(4): 96–104.  
ZHANG Jian, XU Bo, WEI Jianping, et al. Numerical simulation of coal surface contact angle based on roughness[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(4): 96–104.
- [19] 陈炫来,严国超,阳湘琳,等. SDS/SDBS 对无烟煤润湿性影响的分子动力学模拟[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(12): 185–193.  
CHEN Xuanlai, YAN Guochao, YANG Xianglin, et al. Molecular dynamics simulation of the effect of SDS/SDBS on the wettability of anthracite[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(12): 185–193.
- [20] 韩方伟,胡福宏,奚志林,等. AEO<sub>3</sub> 润湿褐煤性能及机理[J]. 煤炭学报, 2023, 48(10): 3766–3775.  
HAN Fangwei, HU Fuhong, XI Zhilin, et al. Wettability and mechanism of AEO<sub>3</sub> for lignite wetting[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(10): 3766–3775.
- [21] LIU Z Q, ZHOU G, LI S L, et al. Molecular dynamics simulation

- and experimental characterization of anionic surfactant; influence on wettability of low-rank coal[J]. *Fuel*, 2020, 279: 118323.
- [ 22 ] GUO J Y, ZHANG L, LIU S Y, et al. Effects of hydrophilic groups of nonionic surfactants on the wettability of lignite surface: molecular dynamics simulation and experimental study[J]. *Fuel*, 2018, 231: 449–457.
- [ 23 ] NIU W J, NIE W, BAO Q, et al. Study on the effects of surfactants on the interface characteristics and wettability of lignite[J]. *Powder Technology*, 2023, 423: 118482.
- [ 24 ] 严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [ 25 ] 崔馨, 严煌, 赵培涛. 煤分子结构模型构建及分析方法综述[J]. 中国矿业大学学报, 2019, 48(4): 704–717.
- CUI Xin, YAN Huang, ZHAO Peitao. A review on the model construction and analytical methods of coal molecular structure[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2019, 48(4): 704–717.
- [ 26 ] 赵赞. 基于烟煤分子结构的复合抑尘剂的设计与性能研究 [D]. 成都: 成都大学, 2023.
- ZHAO Bin. Design and performance study of composite dust suppressant based on molecular structure of bituminous coal [D]. Chengdu University . 2023.
- [ 27 ] LYU X J, YOU X F, HE M, et al. Adsorption and molecular dynamics simulations of nonionic surfactant on the low rank coal surface[J]. *Fuel*, 2018, 211: 529–534.
- [ 28 ] NIU H Y, PIAGGI P M, INVERNIZZI M, et al. Molecular dynamics simulations of liquid silica crystallization[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(21): 5348–5352.
- [ 29 ] WANG X N, YUAN S J, JIANG B Y. Wetting process and adsorption mechanism of surfactant solutions on coal dust surface[J]. *Journal of Chemistry*, 2019, 2019: 9085310.