

DOI: 10.16452/j.cnki.sdkjzk.2022.06.006

文章编号:1672-3767(2022)06-0050-11

# 煤中可溶性有机质变化对其表面疏水特性的影响研究

杜建华<sup>1</sup>, 边素素<sup>2</sup>, 林立深<sup>1</sup>, 王有俊<sup>1</sup>, 孙彭通<sup>1</sup>, 胡相明<sup>3,4</sup>, 王兆喜<sup>5</sup>, 刘金举<sup>6</sup>

(1. 山东里能鲁西矿业有限公司, 山东 济宁 272000; 2. 山东科技大学 能源与矿业工程学院, 山东 青岛 266590;

3. 山东科技大学 矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266590;

4. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 5. 山东能源集团有限公司, 山东 济南 250014;

6. 淄博矿业集团有限公司, 山东 淄博 255100)

**摘要:**为探究煤的疏水特性与煤体结构之间的关系,采用丙酮溶液抽提煤体中可溶性有机分子化合物(可溶性有机质)。借助核磁共振碳谱分析、X射线光电子能谱分析等方法探讨煤体结构中主要元素含量及存在形态的变化。分别建立原煤与抽提残煤大分子模型,采用接触角实验与分子动力学模拟方法,研究了抽提前后煤的疏水特性变化。元素含量分析显示,经过抽提作用,弱化了煤体结构中的芳香化程度。其中煤体结构的芳香结构含量降低,碳氢键(C—H)含量由70.56%减少至53.28%,O 1s中的碳氧双键(C=O)含量由56.60%损失至34.58%。利用近似分析方法构建的原煤和抽提残煤分子模型分别为 $C_{159}H_{145}N_3O_{27}$ 和 $C_{155}H_{146}N_2O_{25}$ 。分子动力学模拟进一步验证了润湿剂对煤与水之间作用的影响。分析认为,煤中可溶性有机质中的芳香结构及含氧官能团是影响煤表面疏水特性的主要结构。

**关键词:**疏水特性;可溶性有机质;分子结构;分子动力学;煤

**中图分类号:**TD823

**文献标志码:**A

## Influence of changes in soluble organic matter in coal on its surface hydrophobicity

DU Jianhua<sup>1</sup>, BIAN Susu<sup>2</sup>, LIN Lishen<sup>1</sup>, WANG Youjun<sup>1</sup>, SUN Pengtong<sup>1</sup>,HU Xiangming<sup>3,4</sup>, WANG Zhaoxi<sup>5</sup>, LIU Jinju<sup>6</sup>

(1. Shandong Lineng Luxi Mining Co. Ltd, Jining, Shandong 272000, China;

2. College of Energy and Mining Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

3. State Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control Co-founded by Shandong Province and the Ministry of Science and Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

4. College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 5. Shandong Energy Group Co. Ltd, Jinan, Shandong 250014, China;

6. Zibo Mining Group Co. Ltd, Zibo, Shandong 255100, China)

**Abstract:** To investigate the relationship between the hydrophobicity and structure of coal, this study extracted soluble organic molecular compounds (soluble organic matter) from coal using acetone solution. It observed the changes of main element content and the existing form in the coal structure by means of solid-state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectrum and X-ray photoelectron spectrum. Then it investigated the macromolecular models of raw coal and extracted residual coal respectively and investigated the changes of hydrophobicity of coal before and after the extraction by contact angle experiment and molecular dynamics simulation. Element content analysis shows

**收稿日期:**2022-02-25

**基金项目:**国家重点研发计划项目(2018YFC0807900);国家自然科学基金项目(51674038,51874193)

**作者简介:**杜建华(1974—),男,山东肥城人,高级工程师,主要从事矿井一通三防工作研究。

胡相明(1981—),男,山东肥城人,教授,博士生导师,主要从事矿井通风与粉尘防治研究,本文通信作者。

E-mail: xiangming0727@163.com

that the aromatization degree in the coal structure is weakened after extraction. The aromatic structure content in the structure of coal is reduced. Carbon-hydrogen bond (C—H) content decreases from 70.56% to 53.28%. The carbon-oxygen double bond (C=O) content in O 1s is reduced from 56.60% to 34.58%. The molecular models of raw coal and extracted residual coal constructed by approximate analysis method are  $C_{159}H_{145}N_3O_{27}$  and  $C_{155}H_{146}N_2O_{25}$ , respectively. Molecular dynamics simulations further verified the effect of wetting agents on the interaction between coal and water. The analysis shows that the aromatic structures and oxygen-containing functional groups in the soluble organic matter in coal are the main structures that affect the hydrophobicity of the coal surface.

**Key words:** hydrophobicity; soluble organic matter; molecular structure; molecular dynamics; coal

煤矿开采、储运等过程的煤尘污染一直是困扰煤矿发展的一大难题。悬浮的煤尘不仅降低大气能见度,同时还对人体健康造成伤害<sup>[1]</sup>。尽管煤矿粉尘污染通过通风、喷雾降尘等措施<sup>[2-3]</sup>得到了一定遏制,但由于煤疏水特性的存在,导致降尘效果不佳。因此,改善煤尘的疏水性是提高降尘效率的关键。

为提高降尘效率,国内外学者在喷雾中加入润湿剂来降低水的表面张力。Glanville等<sup>[4]</sup>发现,随着润湿剂(曲拉通)在喷雾水溶液中浓度的升高(0~0.20%),煤尘的润湿性增加。Chen等<sup>[5]</sup>采用静滴法、沉降法、毛细上升法和液滴渗透法发现,浓度为0.2%的十二烷基苯磺酸钠能明显改善煤尘的润湿性。由此可见,喷雾中润湿剂的添加对煤尘的有效治理起了很大作用。然而,实现完全降尘的任务仍然艰巨,究其原因,则是由于煤尘结构成分组成的不同导致润湿剂降尘作用受到影响。因此,煤体结构的研究对提高降尘成效至关重要。煤尘疏水特性受诸多因素的影响。Kollipara等<sup>[6]</sup>通过大量实验表明,煤尘所含石英等矿物质、表面氧化状态以及分形维数对煤尘的润湿性均有影响;李庆钊等<sup>[7]</sup>发现,煤尘润湿性与粒度密切相关,煤的粒度越细,润湿能力越差;Zhou等<sup>[8]</sup>通过精密仪器研究了含氧官能团与煤尘润湿性的关系;程卫民等<sup>[9]</sup>明确了煤中无机矿物质以及有机大分子结构对其疏水特性的重要性。因此,从煤体构成成分角度分析煤的疏水特性,有助于从微观方面解释煤疏水特性的影响因素。

可溶性有机小分子化合物(可溶性有机质)是煤体结构中的重要组成部分,往往贯穿于煤的大分子网络结构,对煤体疏水特性具有重要影响。季准君等<sup>[10]</sup>利用四氢呋喃抽提煤样,观察到煤的润湿性更弱,并表明可溶性有机质中存在的含氧原子化合物是影响煤尘润湿性的主要因素。余坤坤等<sup>[11]</sup>研究了煤抽提前后表面张力的变化,表明溶剂萃取后,煤的表面张力减小,接触角增大,表现出更差的润湿效果。然而鲜有研究者从微观分子角度分析可溶性有机质对其表面疏水特性的影响。

本研究以烟煤为研究对象,利用丙酮溶剂对煤中可溶性有机质进行抽提,溶解煤中的交联键,破坏煤的主体网络结构。分析抽提前后煤中主要元素含量、官能团结构与含量变化;建立抽提前后煤主体分子结构模型;借助分子动力学模拟探讨润湿剂、水、煤三者间相互作用;揭示可溶性有机质对煤尘疏水特性的影响规律,为探究煤体结构中可溶性有机质对其表面疏水特性的影响提供基础数据和支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

丙酮,分析纯,青岛精科;蒸馏水;十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS),化学纯,成都市科龙化工试剂厂;椰油酰胺丙基甜菜碱(cocoamidopropyl betaine, CAB-35),分析纯,山东优索化工科技有限公司;索式提取装置;气相色谱-质谱联用仪(7890/5975 C,美国);光学接触角测量仪(Kruss-DSA30,德国);固体核磁共振波谱仪(Bruker AVance HD,德国);X射线光电子能谱仪(Thermos scientific-250XI,美国)。

### 1.2 煤的抽提

#### 1.2.1 样品制备

室温常压条件下,将原煤破碎处理,筛选粒径为120~50 μm的煤粉,保存于密封袋中备用。煤样的工业分析和元素分析见表1。

表1 煤样工业分析和元素分析

Tab. 1 Industrial analysis and elemental analysis of coal samples

%

工业分析				元素分析				
$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$	C	O	H	N	S
2.47	5.48	50.41	41.64	82.27	8.83	4.67	7.43	0.22

注: $M_{ad}$ —水分; $A_{ad}$ —灰分; $V_{ad}$ —挥发分; $FC_{ad}$ —固定碳

### 1.2.2 抽提实验

采用索式萃取的方式,选择丙酮为抽提溶剂,取 10 g 煤粉于提取器,将 50 mL 丙酮放入圆底烧瓶,在 66 °C 下抽提 12 h。然后将抽提残余物取出,放入真空抽滤装置内,使用蒸馏水反复洗涤抽提残余物 10 次。最后通过旋转蒸发器浓缩滤液除去大部分溶剂,再用蒸馏水洗涤煤的抽提残液 10 次。将抽提残煤在 80 °C 下真空干燥 12 h。称重记录,计算抽提率。煤的抽提残液(extraction of coal)标记为 E-AT,抽提残煤(extraction of residual coal)标记为 E-R,原煤(raw coal)被标记为 R。抽提率的计算方法:

$$\gamma = \frac{m_R - m_E}{m_R} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $\gamma$  表示抽提率,%; $m_R$  表示抽提前煤的质量,g; $m_E$  萃取后残煤的质量,g。

### 1.2.3 抽提液成分分析

借助气相色谱-质谱联用仪(gas chromatograph-mass spectrometer,GC-MS)检测分析抽提液组成。测试时,使用 HP-5MS 型毛细管柱(30 m×250  $\mu$ m×0.25  $\mu$ m),将高纯度氦气作为载气,流速设置为 1 mL/min。在无分流模式下,进样量为 0.2  $\mu$ L,用虚拟二元混合物法与 NIST11 文库数据进行计算检索比较,根据相似度确定化合物的结构。

## 1.3 接触角测试及元素测试

### 1.3.1 接触角测试

接触角的大小一定程度上反映疏水能力的强弱。阳离子润湿剂溶液在煤表面呈酸性,失去活性,润湿效果差;而多数阴离子和两性离子润湿剂有较好的润湿性,且 SDBS 与 CAB-35 降低表面张力效果显著<sup>[12]</sup>,故选择 SDBS 和 CAB-35 两种润湿剂溶液,质量分数均为 0.2%。

煤样与润湿剂溶液之间的接触角借助光学接触角测量仪测得。测量前,取干燥后的 R 与 E-R 各 1 g 置于压头与压盒之间,加压至 20 MPa,卸压后得磨光平面柱形煤饼。将煤饼置于接触角测试试样台,调整表面至水平,通过针筒在待测表面形成溶液液滴。液滴与待测表面接触,每隔 10 s 记录接触角变化,记 R 与 SDBS 溶液之间的接触角为 R&SDBS,R 与 CAB-35 溶液的接触角为 R&CAB-35,E-R 与 SDBS 溶液之间的接触角为 E-R&SDBS,E-R 与 CAB-35 溶液的接触角为 E-R&CAB-35。

### 1.3.2 元素测试

选用固体核磁共振波谱仪测试碳核磁共振(carbon-13 nuclear magnetic resonance,<sup>13</sup>C-NMR),测试参数设定如下:转速为 5 kHz,共振频率为 100.625 MHz,采样时间为 5.12  $\mu$ s,循环延时时间为 6.5  $\mu$ s,谱宽 50 kHz,扫描频率为 4 096 次/h。将测得的图谱利用分峰拟合软件(Peak Fit)处理,根据峰位归属确定碳的主要结构含量。

X 射线光电子谱(X-ray photoelectron spectroscopy,XPS)测试参数的选择:单色化 Al 靶( $h\nu=1 486.6$  eV),测试束斑大小为 500  $\mu$ m;全谱通过能 100 eV,步长 1.0 eV;窄谱通过能 30 eV,步长 0.06 eV。通过宽谱确定煤体表面元素,根据精细谱计算 R、E-R 中元素的存在形态。

## 1.4 分子动力学模拟研究

### 1.4.1 分子模型的建立与优化

根据<sup>13</sup>C-NMR 和 XPS 参数,构建 R 与 E-R 的分子结构模型。采用分子模拟软件 Materials Studio 8.0 中的 Forcite 模块对分子结构模型进行优化,最终得到最优结构模型。

### 1.4.2 分子动力学模拟

利用 Materials Studio 8.0 中的 Amorphous Cell 模块分别建立 R 和 E-R 与两种润湿剂的矩形胞室。其中包含 30 个优化煤结构分子, 2 000 个水分子以及 6 个润湿剂分子<sup>[13]</sup>。然后, 采用 Build layers 方法将煤、水以及润湿剂三相单元置入同一体系, 并对所建三相体系增加 7 nm 的真空间隙。利用 Forcite 模块对新建体系进行 Geometry optimization 和 Anneal 处理, 选取最稳定结构, 最终固定煤分子的 2/3, 进行 Dynamics 模拟。模拟过程使用正则系综 (canonical ensemble, NVT), 时间步长设置为 1.0 fs, 静电相互作用采用精度为  $0.004\ 184\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的 Ewald 方法, 基于 Atom 方法计算范德华相互作用, 平衡时间为 100 ps。

## 2 结果与讨论

### 2.1 E-AT 成分分析

该煤样经过丙酮溶液抽提 12 h, 其抽提率达 7.56%。E-AT 的 GC/MS 总离子流色谱图如图 1 所示。根据相似相容原理, 不同极性溶剂在抽提作用中有一定选择性, 丙酮自身极性较强, 偶极矩较高<sup>[14]</sup>, 在其作用下, 煤的内部主体结构改变。从图 1 可以看出, E-AT 主要以芳香结构为主, 其中二环芳烃类的烷基萘占多数, 取代基有甲基和乙基。芳香结构在煤体中主要起稳定作用, 同时, 芳香结构和连接的脂肪链共同影响煤的疏水性<sup>[15]</sup>; 丰度较低的则为单环芳烃, 主要为烷基、烃基、卤素取代物。E-AT 中检测到的正构烷烃主要为  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{15}$  和  $\text{C}_{19} \sim \text{C}_{22}$  长链脂肪烃, 异构烷烃  $\text{C}_{13}$  和  $\text{C}_{18} \sim \text{C}_{20}$ , 还有部分含氧化合物。

### 2.2 接触角测试分析

R、E-R 与不同润湿剂的接触角变化曲线如图 2 所示。E-R&CAB-35、E-R&SDBS 在 60 s 的变化范围为  $37^\circ \sim 44^\circ$  和  $33.5^\circ \sim 38^\circ$ , 而 R&CAB-35 和 R&SDBS 则在  $31^\circ \sim 36^\circ$ 、 $20.5^\circ \sim 29.5^\circ$  范围变化。因此, 在同一种润湿剂作用下 E-R 的疏水性强于 R。这说明煤中部分芳香结构、脂肪碳链及含氧官能团被抽提之后, 煤的疏水性变强。而对于两种润湿剂而言, SDBS 与两种煤样的接触角均比 CAB-35 与煤的接触角小, 表明 SDBS 的润湿效果优于 CAB-35。

### 2.3 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析

R 与 E-R 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 测试结果如图 3 所示。根据碳的化学移位 ( $\delta$ ) 归属, 整个核磁曲线分为三部分。当  $\delta=0 \sim 50$  时, 脂肪碳的峰以双峰形式呈现; 当  $\delta=100 \sim 150$  时为芳香碳的归属峰, 表现出的峰值信号最强;  $\delta=165 \sim 220$  段的峰则比较平缓, 为羰基碳及羧基碳的归属峰, 见图 3(a)。对每段特征峰进行分峰处理, 可得图 3(b) 和图 3(c)。

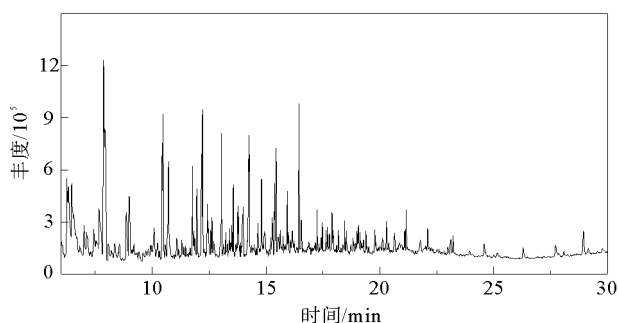


图 1 E-AT 的 GC/MS 总离子流色谱图

Fig. 1 GC/MS total ion chromatogram of E-AT

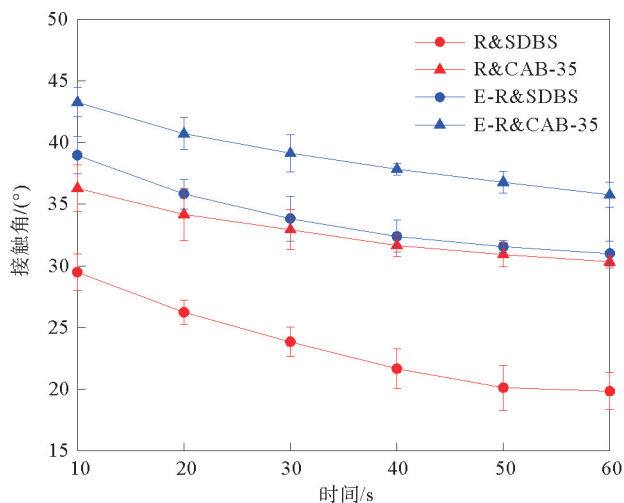


图 2 R、E-R 与润湿剂的接触角变化

Fig. 2 Variation of contact angle between R, E-R and wetting agent

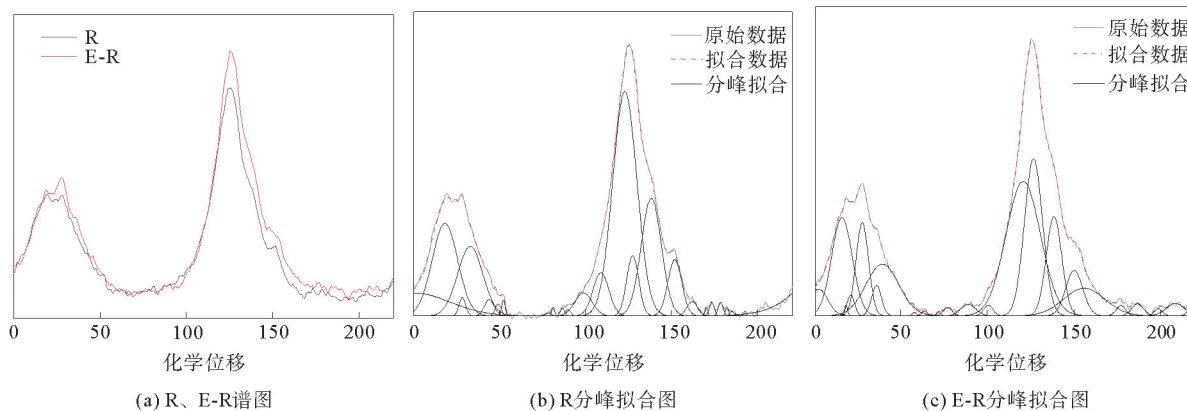


图 3 R 与 E-R 的 <sup>13</sup>C-NMR 曲线

Fig. 3 <sup>13</sup>C-NMR spectra of R and E-R

R 及 E-R 中碳的存在形式与相对含量如表 2 所示。表中  $f$  表示碳原子的相对含量<sup>[16]</sup>,  $f_a$  与  $f'_a$  的计算公式见式(2)和式(3)。  $f_{al}$ 、 $f_a^C$ 、 $f_a^H$ 、 $f_a^N$ 、 $f_a^P$ 、 $f_a^S$ 、 $f_a^B$ 、 $f_{al}^H$ 、 $f_{al}^*$ 、 $f_{al}^O$  分别为分峰拟合图中以下  $\delta$  值区间的积分面积与  $\delta=0\sim 220$  区间积分面积的比值:  $0\sim 90$ 、 $165\sim 220$ 、 $100\sim 129$ 、 $129\sim 165$ 、 $148\sim 165$ 、 $137\sim 148$ 、 $90\sim 100$ 、 $22\sim 36$ 、 $14\sim 22$ 、 $75\sim 90$ 。

$$f_a = f_a^C + f'_a, \tag{2}$$

其中:  $f_a$  表示芳香碳的相对含量;  $f_a^C$  表示羟基、羧基碳的相对含量;  $f'_a$  表示修正芳香碳的相对含量。

$$f'_a = f_a^H + f_a^N, \tag{3}$$

其中:  $f_a^H$  表示质子化芳香碳的相对含量;  $f_a^N$  表示非质子化芳香碳的相对含量。

通过计算,R 与 E-R 的桥碳比,即芳香环桥碳与周碳的比率(反映煤在芳香族化合物中的平均缩聚程度),分别为 0.24、0.17,桥碳比的计算公式见式(4)。

$$X_{BP} = f_a^B \times (f_a^H + f_a^P + f_a^S)^{-1}. \tag{4}$$

其中:  $X_{BP}$  表示桥碳比;  $f_a^H$  表示质子化芳香碳的相对含量;  $f_a^P$  表示酚类或芳香醚类碳的相对含量;  $f_a^S$  表示烷基取代芳香碳的相对含量。

由碳的结构含量(表 2)可知,经抽提作用后, $f_a$  从 64% 降到 61%,表明煤体结构发生改变,芳构化作用开始减弱。 $f_{al}$  与  $f_a$  呈互补关系,故增加; $f_a^H$  由 35% 降为 32%。同时, $f_a^B$  也减少了 4%,这表明煤体中芳构化作用降低,缩聚作用逐渐偏离主导地位,即与碳相连的氢原子含量相对减少,这也是导致 E-R 的  $X_{BP}$  值较小的原因之一。而  $f_a^C$ 、 $f_{al}^O$ 、 $f_a^S$ 、 $f_a^P$  几乎没有改变。

表 2 R 及 E-R 中碳的存在形式与相对含量

Tab. 2 Existence forms and relative contents of carbon in R and E-R

类型/%	$f_a$	$f_a^C$	$f'_a$	$f_a^H$	$f_a^N$	$f_a^P$	$f_a^S$	$f_a^B$	$f_{al}$	$f_{al}^*$	$f_{al}^H$	$f_{al}^O$
R	64	4	60	35	25	5	9	12	36	12	8	1
E-R	61	2	59	32	23	5	9	8	39	12	7	1

注:  $f_{al}$ —脂肪碳的相对含量;  $f_a^B$ —芳香桥碳的相对含量;  $f_{al}^*$ —甲基碳的相对含量;  $f_{al}^H$ —亚甲基碳的相对含量;  $f_{al}^O$ —连氧碳的相对含量

### 2.4 XPS 分析

R 与 E-R 的 XPS 宽扫描光谱如图 4 所示。R、E-R 均在 285 和 532 eV 左右出现明显 C 1s 峰和 O 1s 峰,在 400 eV 左右出现 N 1s 的弱峰,进一步验证两种煤样的主要成分为碳和氧。相比于 R,E-R 的 C 1s、O 1s、N 1s 峰值强度明显减弱,这与 E-AT 成分有很大关系,表明部分可溶性含碳、氧有机小分子被抽提出来。

为有效获得 C 1s、O 1s、N 1s 在煤样中的赋存形态,分别对其进行精细谱处理。

E 和 E-R 的高分辨光谱如图 5 所示。从图 5(a)和图 5(d)中可见,R、E-R 的 C 1s 扫描均包括 C—C(284.1 eV)、C—H(284.6 eV)、C=O(285.8 eV),具体含量见表 3。就 C 1s 而言,碳链及芳香环的 C—H 在两种煤样中占主导地位,占 R 的 70.56%、E-R 的 53.28%。由于 E-AT 中芳香环及脂碳链居多,使得 E-R 中 C—H 较少。图 5(b)和图 5(e)给出了 O 1s 峰的分配,包括 C—O(531 eV)、C=O(532 eV)和—COOH(533 eV),含氧官能团是影响煤疏水特性的官能团之一,其中 C=O 起主要作用。在 R 中占 56.6%,E-R 中占 34.58%,因此 E-R 疏水性高于 R 的疏水性,这与接触角实验结果相吻合。图 5(c)和图 5(f)中,N 1s 在两种煤样中均以弱峰形式呈现,R 的 N 1s 被分为 N—6(398.75 eV)、N—5(399.93 eV、400.38 eV)、N—R(400.67 eV)三部分,而 E-R 中,N 1s 被分为 N—6(398.7 eV)、N—5(399.93 eV、400.39 eV)两种氮形态。R 中的 N—5 含量为 40.28%,比 E—R 中含量少,而 N—6 含量两者相反。

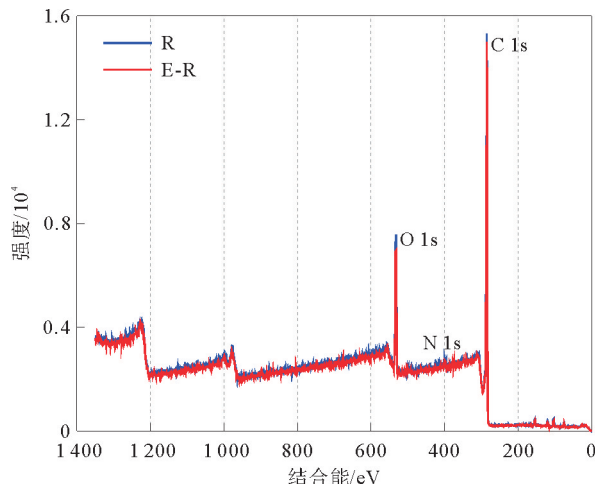


图 4 R 和 E-R 的 XPS 宽扫描光谱

Fig. 4 XPS wide scan spectra of R and E-R

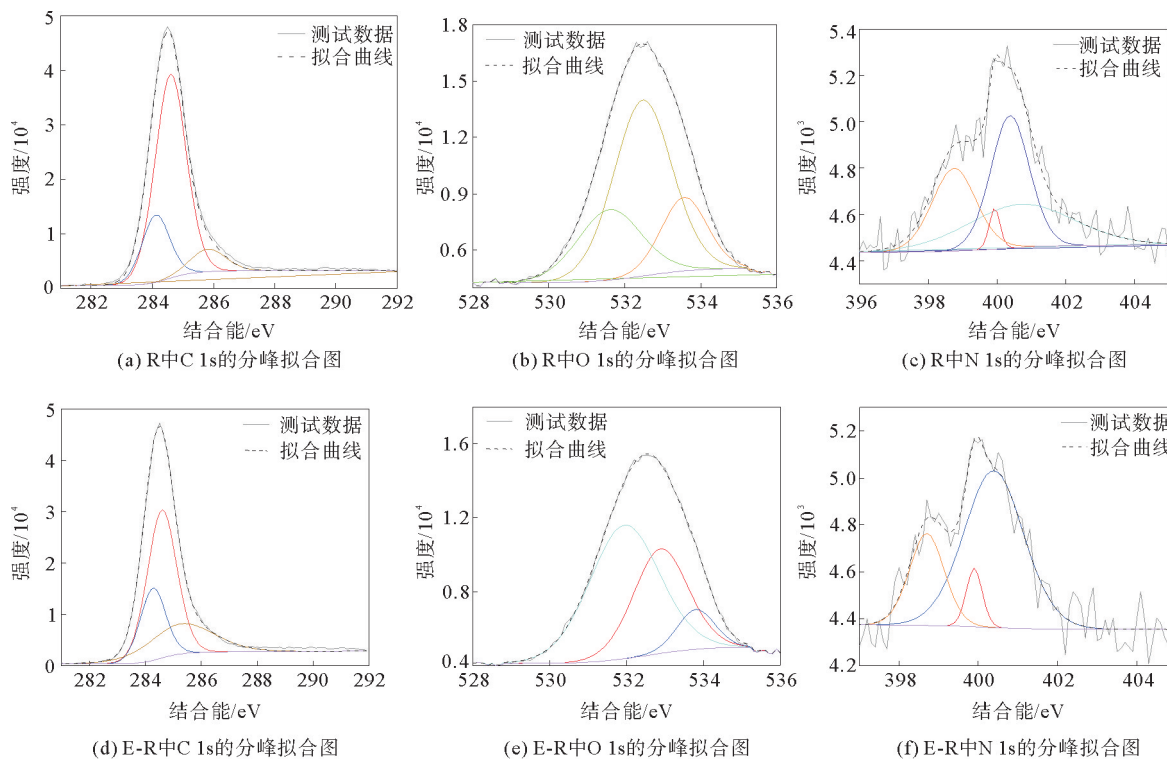


图 5 R 与 E-R 高分辨光谱

Fig. 5 High-resolution spectra of R and E-R

表 3 C 1s、O 1s、N 1s 存在形式及含量  
Tab. 3 Forms and contents of C 1s, O 1s, N 1s

属性	结合能/eV	峰宽	占比/%	峰归属	
C 1s	284.11	1.06	20.68	C—C	
	R	284.60	1.19	70.56	C—H
	285.82	1.34	8.76	C=O	
	E-R	284.28	1.07	22.47	C—C
	284.60	1.23	53.28	C—H	
	285.28	2.77	24.25	C=O	
O 1s	531.60	1.97	24.75	C—O	
	R	532.48	1.80	56.60	C=O
	533.56	1.42	18.65	COOH	
	E-R	531.94	2.13	56.42	C—O
	532.88	1.67	34.58	C=O	
N 1s	533.80	1.14	9.00	COOH	
	R	398.75	1.50	26.34	N—6
	399.93、400.38	0.37、1.33	40.28	N—5	
	400.67	3.67	33.38	N—R	
	E-R	398.70	1.03	23.79	N—6
	399.90、400.39	0.47、1.77	76.21	N—5	

### 2.5 分子结构模型的建立与优化

由于 R 和 E-R 的缩合程度  $X_{BP}$  相差较大,对照稠环芳烃萘( $X_{BP} = 0.25$ )和蒽( $X_{BP} = 0.4$ )的缩合程度<sup>[17]</sup>。因此,R 的分子结构以萘为主,蒽含量较少;而 E-R 比 R 的缩合程度小,故 E-R 分子结构中萘的含量少于 R。由<sup>13</sup>C-NMR 分析可知,R、E-R 中甲基及亚甲基的含量分别是 9%、8%,所以分子模型中脂肪碳链较少。结合<sup>13</sup>C-NMR 与 XPS 分析结果可以得到,含羰基和羧基、甲氧基和羟基的氧官能团主要以桥连和侧链的形式存在。由于两种煤样的  $f_a$  分别为 64%、61%,根据 Wiser 模型<sup>[18]</sup>,则 R 的芳香碳数为 102,故煤结构中总碳数为 159。E-R 中芳香碳数为 95,计算总碳数为 155。R、E-R 中氧原子数分别为 27、25,氮原子数分别是 3、2。煤结构中氧原子多以酚羟基、氧醚基、羧基、甲基氧等形式存在,在两种煤样的结构中,羧基所占比例极少,因此每个结构中仅涉及一个羧基,R、E-R 中碳氧单键分别为 3、6,氧醚基数量分别为 6、4,羟基贯穿于整个结构,而氮原子均以吡啶和吡咯的形式存在。

煤分子的最低能状态可以更好代表微观性质,因此为确保分子结构符合实际需要,对所建模型进行优化,模型优化前后能量变化如表 4 所示。芳香结构、脂肪结构的大幅扭转,使  $E_T$  增加;由于芳香结构之间的  $\pi-\pi$  效应,使得芳香环排列较为平行,因此有较大的分散力,故范德华能减小。在  $E_B$  和  $E_V$  大幅降低的情况下,导致 R、E-R 的范德华能均减少,其中  $E_B$  占主要部分。通过优化结构,分别对比两种结构的始末状态的  $E_i$  值发现,E-R 始终高于 R,这主要是因为 E-R 中的芳香结构较少,减少了分子结构中的平衡空间,导致化学键的反转程度较大。

### 2.6 分子动力学模拟

分子动力学模拟呈现的结构效果如图 6 所示。其中,紫色表示水分子层,黄色表示润湿剂分子层,黑色表示煤分子层,真空层则位于最上方。可以直观看出 4 种体系的最终堆积状态明显不同。图 6(a)表示 R、水与 SDBS 经过分子动力学模拟之后的状态,可以观察到水层与 SDBS 层密集的堆积在煤分子表面。图 6(b)是 E-R、水与 SDBS 经过分子动力学模拟后的聚集状态,与图 6(a)一致,水层与 SDBS 层紧密的堆叠在煤分子表面,但是更加分散。而水及 CAB-35 在煤分子表面的聚集状态与水及 SDBS 的表现形式相反。图 6(c)

中 R、水与 CAB-35 经过分子动力学模拟之后,部分水分子分散于真空层中。同样在图 6(d)中,E-R、水及 CAB-35 经过分子动力学模拟之后,与图 6(c)呈现的效果一致,但是在煤表面的水分子明显更少。这表明 SDBS 与 CAB-35 的加入会影响到水分子的作用,且两种润湿剂影响方式差异明显。

表 4 优化前后能量变化

Tab. 4 Energy changes before and after optimization

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

类型	状态	$E_{\text{total}}$	$E_V$				$E_N$	
			$E_B$	$E_A$	$E_T$	$E_t$	$E_{\text{van}}$	$E_E$
R	始	19 051.68	5 960.02	553.25	5 006.53	30.08	4 086.05	-146.18
	末	4 471.90	232.67	778.31	5 379.20	67.15	607.98	-2 267.85
E-R	始	19 526.81	5 494.68	558.48	5 162.26	41.09	4 660.64	22.38
	末	4 744.61	249.03	707.31	5 379.45	105.98	548.61	-1 898.95

注: $E_{\text{total}}$ —总能量; $E_V$ —价能; $E_N$ —非键能; $E_B$ —键能; $E_A$ —角能; $E_T$ —扭转能; $E_t$ —反转能; $E_{\text{van}}$ —范德华能; $E_E$ —电能

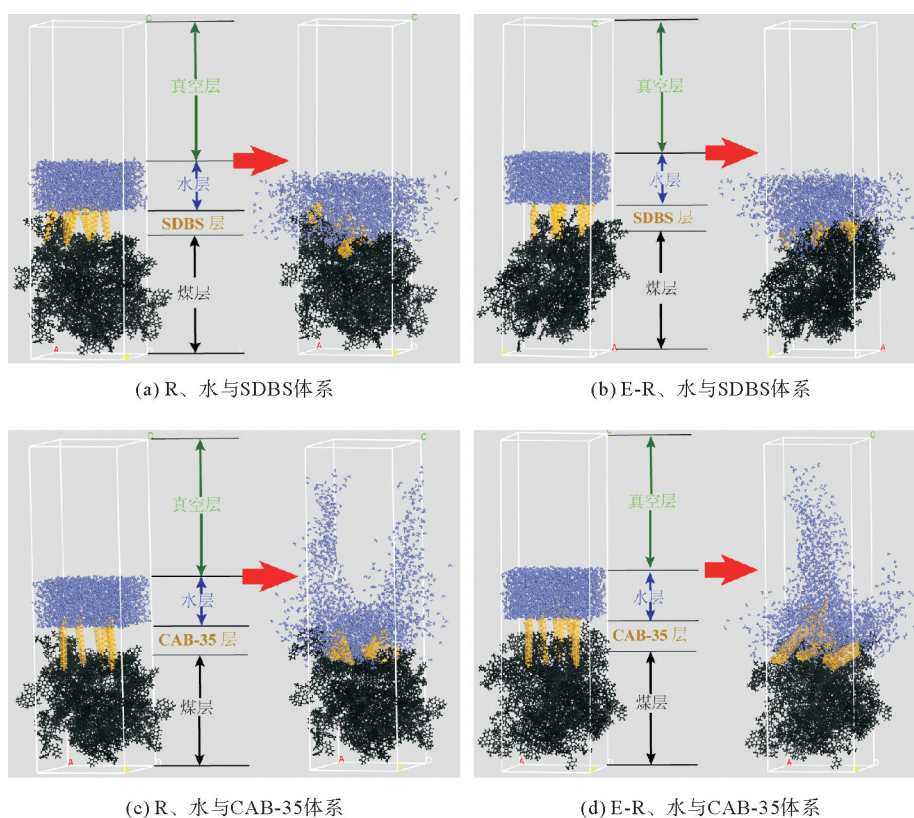


图 6 动力学模拟结构效果图

Fig. 6 Dynamic simulation of aggregation structures

煤分子与水、润湿剂以及润湿剂的基团在 Z 轴方向的相对浓度分布曲线见图 7。从图中可以看出,4 种体系内,水分子和煤分子的浓度分布均存在交叉重叠部分,表明水分子在润湿剂的作用下表现出较强的亲和力,能够从煤表面渗入其内部。但是由于润湿剂的存在,再加上煤体结构的不同,导致每个体系的作用空间均有明显差异。

图 7(a)为 R、水以及 SDBS 体系的浓度分布图,水与 R 的重叠交叉范围为 4.5~7.6 nm,SDBS 分布范围为 4.5~8.0 nm。图 7(b)为 E-R、水以及 SDBS 体系的浓度分布图,其中水与 E-R 的交叉范围为 5.0~



7.3 nm,而 SDBS 在 4.5~7.5 nm 分布。主要原因在于 SDBS 亲水基和疏水基的作用<sup>[19]</sup>,经抽提过程,E-R 中芳香结构相对减少,使得 SDBS 中的亲水基(苯环)与煤中芳香结构之间的  $\pi-\pi$  相互作用减少,因此在 E-R 中苯环分布范围明显小于 R 中的范围,导致水与 E-R 的作用范围更小,疏水特性增强。图 7(c)为 R、水及 CAB-35 体系的浓度分布图,其中,水与 R 的重叠范围为 5.3~7.0 nm,CAB-35 的分布范围为 5.0~7.8 nm。图 7(d)为 E-R、水以及 CAB-35 体系的浓度分布图,水与 E-R 的重叠范围为 5.5~7.0 nm,CAB-35 的分布范围为 5.0~7.0 nm。CAB-35 分子结构以烷基链和氧键为主,其作用范围远小于 SDBS。由于 CAB-35 是两性离子,疏水链烷基链与亲水链含氧链使水分子明显排斥于煤表面,这与图 6(c)和图 6(d)中的最终堆积状态对应,致使水分子对煤表面润湿效果较差,平衡所需时间较长。4 个体系中烷基链的分布范围分别是:4.5~7.7 nm、4.5~7.5 nm、5.0~7.5 nm、5.0~7.0 nm,与润湿剂分布范围基本一致。这表明烷基链在润湿剂中起主要作用。CAB-35 烷基链比 SDBS 的烷基链更长,再加上可溶性有机质的溶出,致使煤中氧化合物含量减少,因此,氢键作用减少,致使水与煤之间的交叉重叠范围更小,表现出更差的水合效果。这一结论与接触角实验结果基本一致。

因此,煤中可溶性有机质对煤表面的疏水特性有着反向约束作用。可溶性有机质中芳香结构、脂肪碳链以及含氧官能团的存在,是与润湿剂溶液作用的主要影响因素。这使得润湿剂溶液与煤分子之间的水合作用、 $\pi-\pi$  相互作用以及亲水基之间的氢键作用均有减少。

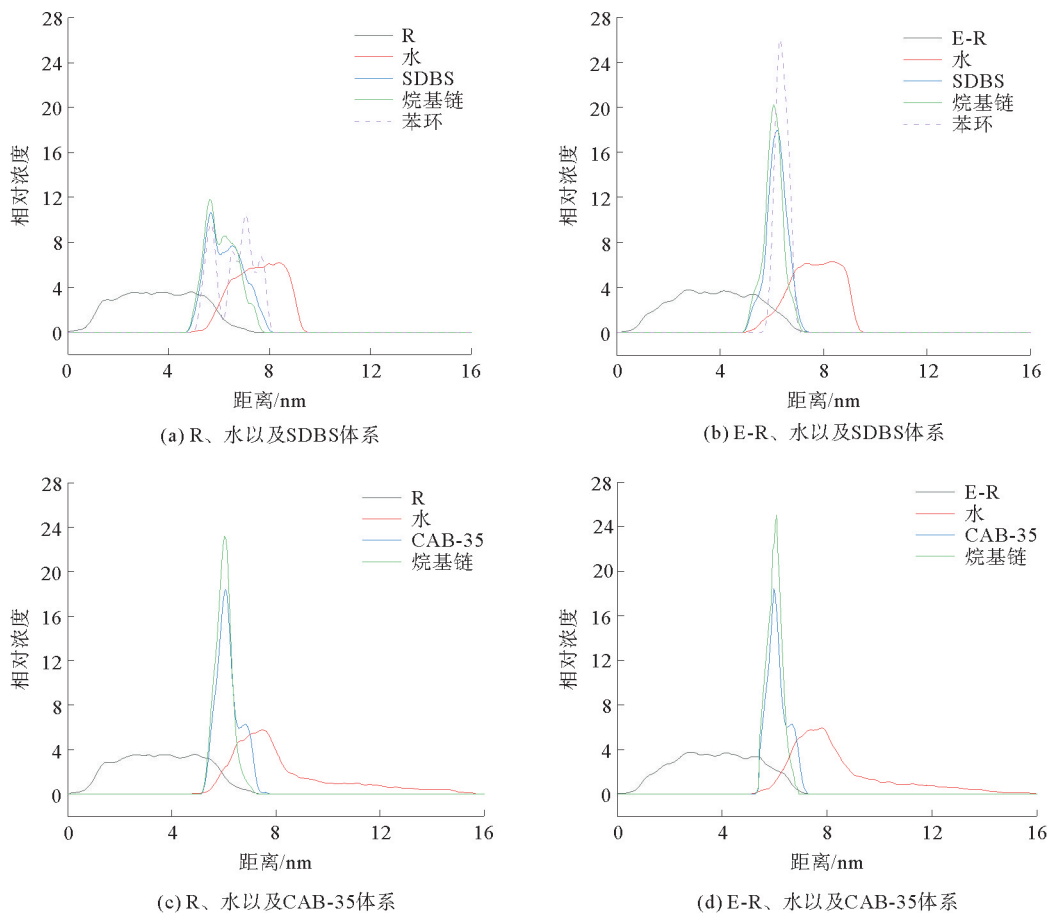


图 7 Z 轴方向相对浓度分布曲线

Fig. 7 Relative concentration distributions in Z direction

### 3 结论

利用丙酮溶剂对烟煤进行可溶性有机质的抽提实验。观察了抽提前后煤的接触角变化;通过分析煤表面元素及赋存状态的含量变化,建立煤的分子结构模型;借助分子动力学模拟探讨润湿剂对水与煤的相互作用。主要结论如下:

1) 采用 GC-MS 分析,得出 E-AT 的主要成分为芳香结构和脂肪碳链,还有部分含氧化合物。其中芳香结构以二环芳烃类的烷基萘为主,正构烷烃以  $C_{12} \sim C_{15}$  和  $C_{19} \sim C_{22}$  为主。

2)  $^{13}C$ -NMR 分析表明,E-R 比 R 芳构化程度低。XPS 结果显示,R 中 C—H 含量、C=O 含量均比 E-R 中的含量高。

3) 煤中可溶性有机质贯穿于煤的主体结构中,主要源于煤体分子的芳香结构空间,对煤的疏水特性起到一定的约束作用。分子动力学模拟研究表明,SDBS、CAB-35 对 E-R 的作用空间均少于对 R 的作用空间,即 E-R 表现出明显的疏水特性,该结论与接触角实验结果一致。接触角实验表明 E-R 的疏水性强于 R。

#### 参考文献:

- [1]程卫民,刘伟,聂文,等.煤矿采掘工作面粉尘防治技术及其发展趋势[J].山东科技大学学报(自然科学版),2010,29(4):77-82.  
CHENG Weimin,LIU Wei,NIE Wen,et al.The prevention and control technology of dusts in heading and winning faces and its development tendency[J].Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science),2010,29(4):77-82.
- [2]聂文,彭慧天,刘阳昊,等.风流影响雾滴与尘粒耦合沉降的实验研究[J].山东科技大学学报(自然科学版),2016,35(6):30-36.  
NIE Wen,PENG Huitian,LIU Yanghao,et al.Experimental research on the coupling and settlement of droplets and dust particles influenced by airflow[J].Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science),2016,35(6):30-36.
- [3]刘洋,王美燕,赵素素,等.改性超支化聚酯抑尘剂的合成及其性能[J].山东科技大学学报(自然科学版),2018,37(3):26-34.  
LIU Yang,WANG Meiyun,ZHAO Susu,et al.Synthesis and modification of hyperbranched polyester dust suppressant[J].Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science),2018,37(3):26-34.
- [4]GLANVILLE J,HALEY L.Studies of coal dust wetting by surfactant solutions[J].Colloids and Surfaces,1982,4:213-227.
- [5]CHEN Y P,XU G,HUANG J X,et al.Characterization of coal particles wettability in surfactant solution by using four laboratory static tests[J].Colloids and Surface A:Physicochemical & Engineering Aspects,2019,567:304-312.
- [6]KOLLIPARA V,CHUGH Y,MONDAL K.Physical,mineralogical and wetting characteristics of dusts from Interior Basin coal mines[J].International Journal of Coal Geology,2014,127:75-87.
- [7]李庆钊,林柏泉,张军凯,等.矿井煤尘的分形特征及其表面润湿性能的影响[J].煤炭学报,2012,37(增1):138-142.  
LI Qingzhao,LIN Boquan,ZHANG Junkai,et al.Fractal characteristics of particle size distribution and its effects on the surface wetting performance of coal mine dusts[J].Journal of China Coal Society,2012,37(S1):138-142.
- [8]ZHOU G,XU C,CHENG W M,et al.Effects of oxygen element and oxygen-containing functional groups on surface wettability of coal dust with various metamorphic degrees based on XPS experiment[J/OL].Journal of Analytical Methods in Chemistry,2015(1).DOI:10.1155/2015/467242.
- [9]程卫民,徐翠翠,周刚.煤尘表面碳、氧基团随变质增加的演化规律及其对润湿性的影响[J].燃料化学学报,2016,44(3):295-304.  
CHENG Weimin,XU Cuicui,ZHOU Gang.Evolution law of carbon and oxygen groups on coal surface with increasing metamorphic grade and its effect on wettability[J].Journal of Fuel Chemistry and Technology,2016,44(3):295-304.
- [10]季淮君.可溶有机质对煤层瓦斯储运特性影响机理研究[D].徐州:中国矿业大学,2015:29-53.  
JI Huaijun.Mechanism of soluble organic matter influencing on coal gas storage and transport properties[D].Xuzhou:China University of Mining and Technology,2015:29-53.
- [11]余坤坤,张小东,李贵中,等.不同煤岩成分萃取后的表面张力变化[J].煤炭转化,2018,41(5):1-6.

- YU Kunkun, ZHANG Xiaodong, LI Guizhong, et al. Variations in surface tension of extracted coals with different lithotypes [J]. *Coal Conversion*, 2018, 41(5): 1-6.
- [12] 韩高升, 杨坤, 李化雪, 等. 煤矿复合抑尘剂的筛选及性能研究[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 34(5): 14-19.  
HAN Gaosheng, YANG Kun, LI Huaxue, et al. Screening and property of composite dust suppressant in coal mine [J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2015, 34(5): 14-19.
- [13] MENG J Q, YIN F F, LI S C, et al. Effect of different concentrations of surfactant on the wettability of coal by molecular dynamics simulation [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2019, 29(4): 577-584.
- [14] 鞠彩霞, 徐伟, 宗志敏, 等. 微波条件下两种煤丙酮萃取物的 GC/MS 分析 [J]. *煤炭转化*, 2007(1): 1-4.  
JU Caixia, XU Wei, ZONG Zhimin, et al. GC/MS analysis bituminous of acetone-extraction from coals under microwave two kinds of irradiation [J]. *Coal Conversion*, 2007(1): 1-4.
- [15] 杨静. 煤尘的润湿机理研究 [D]. 青岛: 山东科技大学, 2008: 76-81.  
YANG Jing. Study on wettability mechanism of coal dust [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2008: 76-81.
- [16] 查伟. 平顶山矿区构造煤微观差异性研究及烟煤有机小分子模型构建 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020: 31-66.  
ZHA Wei. Study on microscopic differences of tectonic coal in Pingdingshan mining area and bituminous coal organic small molecule model building [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020: 31-66.
- [17] MENG J, ZHONG R, LI S, et al. Molecular model construction and study of gas adsorption of Zhaozhuang coal [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(9): 9727-9737.
- [18] 马汝嘉, 张帅, 侯丹丹, 等. 陕西凤县高煤级煤分子结构模型的构建与结构优化 [J]. *煤炭学报*, 2019, 44(6): 1827-1835.  
MA Rujia, ZHANG Shuai, HOU Dandan, et al. Model construction and optimization of molecule structure of high-rank coal in Feng County, Shaanxi Province [J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(6): 1827-1835.
- [19] 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.

(责任编辑: 吕海亮)