

十二烷基型表面活性剂亲水基团对含瓦斯煤润湿的调控行为及机制

岳基伟¹, 李文琪¹, 王 辰¹, 石必明¹, 尚政杰², 申晓静¹, 娄 振³, 郑梦浩¹, 李永鹏⁴,
梁跃辉¹, 李 阳¹

(1. 安徽理工大学 安全科学与工程学院, 安徽 淮南 232001; 2. 呼图壁县西沟煤炭有限责任公司, 新疆 昌吉 831100; 3. 郑州轻工业大学 建筑环境工程学院, 河南 郑州 450001; 4. 河南庭源能源科技有限公司, 河南 郑州 450000)

摘 要: 瓦斯和煤尘是制约煤矿安全生产、危害矿工生命健康的两大杀手。煤层注水被广泛用于煤尘防治和瓦斯治理, 高瓦斯煤层中瓦斯严重干扰着水分对煤体的润湿, 导致含瓦斯煤润湿效果差。十二烷基型表面活性剂($C_{12}H_{25}$ -[HG])常被用于不含瓦斯煤的增润研究, $C_{12}H_{25}$ -[HG]常见的亲水基团([HG])有—OH、—COOH及—SO₃H, 但其对含瓦斯煤润湿的调控行为及机制不清楚。采用试验及分子动力学模拟的方法展开了研究, $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间的表面张力、与含瓦斯煤之间的接触角、界面能, $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液及纯水浸润煤样后官能团的演化规律, 疏水位点与水分子的电势差表明, —OH、—COOH及—SO₃H亲水基团对含瓦斯煤润湿的调控效果逐渐增加; 在表面活性剂溶液-含瓦斯煤微观分子结构模型中, —OH、—COOH及—SO₃H亲水基团分别与水分子中氧原子之间的相互作用逐渐增强, 其径向分布函数及配位数逐渐增加; —OH、—COOH及—SO₃H亲水基团的存在, 使得疏水基团与煤分子之间的径向分布函数及配位数呈现出增加的趋势; 对于含有—OH、—COOH及—SO₃H基团的 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液, 水分子的吸附程度逐渐增强、扩散系数逐渐降低, 而聚集程度逐渐提高, 甲烷分子被置换的程度逐渐增加、甲烷分子扩散系数逐渐增加; 水中引入—SO₃H亲水基团有助于提升含瓦斯煤的润湿效果。研究结果为高效筛选适用于煤矿瓦斯灾害防治的表面活性剂及揭示煤层注入表面活性水治理瓦斯的机制提供理论指导。

关键词: 含瓦斯煤; 煤层注水; 润湿调控; 亲水基团; 电势

中图分类号: TD712 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)02-0975-15

Regulation behavior and mechanism of hydrophilic groups of dodecyl surfactants on wetting of gas-bearing coal

YUE Jiwei¹, LI Wenqi¹, WANG Chen¹, SHI Biming¹, SHANG Zhengjie², SHEN Xiaojing¹, LOU Zhen³,
ZHENG Menghao¹, LI Yongpeng⁴, LIANG Yuehui¹, LI Yang¹

(1. School of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China; 2. Hutubi County Xigou Coal Co., Ltd., Changji 831100, China; 3. School of Building Environment Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China; 4. Henan Tingyuan Energy Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Gas and coal dust are the two major killers that restrict coal mine safety production and endanger the lives and health of miners. Coal seam water injection was widely used for coal dust prevention and gas control. However, in coal

收稿日期: 2024-09-29 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.1174

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52304200, U23A20601); 安徽省自然科学基金资助项目(2308085QE152)

作者简介: 岳基伟(1990—), 男, 河南临颖人, 副教授, 博士。E-mail: yjwhpu@163.com

通讯作者: 石必明(1964—), 男, 安徽太湖人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: bmsbi@aust.edu.cn

引用格式: 岳基伟, 李文琪, 王辰, 等. 十二烷基型表面活性剂亲水基团对含瓦斯煤润湿的调控行为及机制[J]. 煤炭学报, 2025, 50(2): 975-989.

YUE Jiwei, LI Wenqi, WANG Chen, et al. Regulation behavior and mechanism of hydrophilic groups of dodecyl surfactants on wetting of gas-bearing coal[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(2): 975-989.



移动阅读

seams with high gas content interferes with the wetting of coal by moisture, resulting in poor wetting effect of gas-bearing coal. Dodecyl surfactants ($C_{12}H_{25}$ -[HG]) were frequently utilized in studies aimed at enhancing the wetting of non-gas-containing coal. Typical hydrophilic groups ([HG]) within these surfactants include $-OH$, $-COOH$, and $-SO_3H$. However, the regulatory behavior and mechanisms of these groups concerning the wetting of gas-containing coal remain unclear. This paper conducted research using experimental and molecular dynamics simulation methods. The surface tension between $C_{12}H_{25}$ -[HG] solution and gas, the contact angle between $C_{12}H_{25}$ -[HG] solution and gas-containing coal, the interfacial energy, the evolution of functional groups after $C_{12}H_{25}$ -[HG] solution and pure water infiltration of coal samples, and the potential difference between hydrophobic sites and water molecules showed that the control effect of $-OH$, $-COOH$, and $-SO_3H$ hydrophilic groups on the wetting of gas-bearing coal gradually increased. In the micro models of surfactant solutions and gas-bearing coal, the interactions between $-OH$, $-COOH$, and $-SO_3H$ hydrophilic groups and oxygen atoms in water molecules are enhanced, and their radial distribution functions and coordination numbers gradually increase. The presence of hydrophilic groups such as $-OH$, $-COOH$, and $-SO_3H$ results in an increasing radial distribution function and coordination number between hydrophobic groups and coal molecules. For dodecyl surfactant solutions containing $-OH$, $-COOH$, and $-SO_3H$ groups, the adsorption degree of water molecules gradually increases and the diffusion coefficient gradually decreases, while the aggregation degree gradually increases. The degree of methane molecule displacement gradually increases and the diffusion coefficient gradually increases. The introduction of $-SO_3H$ hydrophilic groups into the solution helps to improve the wetting performance of gas-bearing coal. The research results provide theoretical guidance for efficient screening of surfactants suitable for coal mine gas control and revealing the mechanism of injecting surface active water into coal seams for gas control.

Key words: gas-bearing coal; coal seam water injection; wetting control; hydrophilic group; potential

0 引 言

煤炭行业在国民经济中具有重要的战略地位,根据国家统计局发布的《中华人民共和国 2023 年国民经济和社会发展统计公报》,2023 年我国煤炭产量约为 47.1 亿 t,研究预测 2050 年煤炭在我国一次能源消耗占比仍将为 50% 以上^[1]。由此可见,煤炭仍是我国能源安全的稳定器及压舱石,然而随着开采深度及强度的增加,瓦斯及煤尘灾害发生机率也急剧上升,导致我国煤矿安全生产面临着严峻挑战^[2-4]。

煤层注水具有驱替瓦斯、置换瓦斯及抑尘多重功效,被广泛用于瓦斯治理和采前预润湿煤体^[5-7]。但当注水润湿煤体时,一方面,由于煤的表面自由能较低,表面张力比水小,导致水对煤润湿性差。另一方面,由于煤中瓦斯降低了水分对煤体的润湿能力。特别是随着矿井开采深度的增加,煤层瓦斯含量逐渐增大,煤中瓦斯严重干扰着水分对煤体的润湿,导致含瓦斯煤润湿效果差。因此,有效增加含瓦斯煤的润湿程度,不仅能够有效降低瓦斯灾害发生的机率,还可以抑制开采过程煤尘的产生。

添加表面活性剂的溶液具有低表面张力的特性,能够改变煤水之间的润湿性^[8-10]。李树刚等^[11]对不同质量分数的十二烷基苯磺酸钠溶液进行磁化,发现动态磁化十二烷基苯磺酸钠溶液能够增加煤体的润湿

性能。王成勇等^[12]通过接触角测量的方法分别研究了十二烷基苯磺酸钠及十二烷基三甲基溴化铵溶液对低阶煤的润湿效果,发现十二烷基苯磺酸钠溶液对煤体的润湿效果较好。WANG 等^[13]将纳米二氧化硅和十二烷基硫酸钠复配得到复合纳米流体,通过渗吸试验获得了最佳配比的纳米流体及煤粉粒径。韩方伟等^[14]研究了十二烷基苯磺酸钠液滴对煤体表面的动态润湿行为,提出了采用无量纲润湿长度及无量纲润湿时间评估润湿能力的方法。孟筠青等^[15]通过建立煤-十二烷基苯磺酸钠-水三相体系,采用分子动力学理论揭示了十二烷基苯磺酸钠对煤表面润湿的机制。NIE 等^[16]基于脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基糖苷、脂肪醇聚氧乙烯醚表面活性剂,研究了单一表面活性剂和复配表面活性剂的润湿性和吸附能力,获得了最佳的配比。张江石等^[17]研究了十二烷基硫酸铵、十二烷基磷酸酯、十二烷基葡萄糖苷对无烟煤的润湿行为,发现十二烷基硫酸铵对无烟煤的润湿效果最好。上述研究主要聚焦于表面活性剂溶液与不含瓦斯煤之间的润湿特性,忽略了瓦斯对煤体润湿性能的影响。另外,十二烷基型表面活性剂(简称: $C_{12}H_{25}$ -[HG])常被用于煤体增润,由于 $C_{12}H_{25}$ -[HG]的疏水基团($C_{12}H_{25}$ -)是相同的,因此,亲水基团([HG])在润湿中起着调控作用。然而,在十二烷基型表面活性剂-水-含瓦斯煤润湿体系中, $C_{12}H_{25}$ -

[HG]中的[HG]对含瓦斯煤润湿调控的行为及机制不清楚,影响着 $C_{12}H_{25}$ -[HG]在工业试验中的筛选及煤层注 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液的应用。

基于此,笔者选择3种常见的 $C_{12}H_{25}$ -[HG]制作 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液,首先,测试了3种 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间的表面张力、含瓦斯煤与 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液之间的接触角、3种溶液浸润后的 FTIR 光谱进行测定;其次,基于 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间表面张力的变化规律、 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与含瓦斯煤之间接触角的变化规律、煤水界面能变化规律、3种溶液浸润后的 FTIR 光谱测试结果,疏水位点与水分子的电势差,阐释了 $C_{12}H_{25}$ -[HG]的[HG]对含瓦斯煤润湿的调控行为;最后,基于分子动力学模拟的方法揭示了 $C_{12}H_{25}$ -[HG]的[HG]对含瓦斯煤润湿调控行为调控机制,其为高效筛选应用于煤矿瓦斯灾害防治领域的表面活性剂及揭示煤层注表面活性水治理瓦斯的机理提供理论指导。

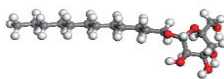
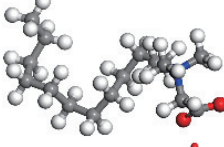
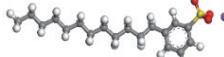
1 试验材料及润湿调控行为试验测试

1.1 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液的制备

采用的 $C_{12}H_{25}$ -[HG]如下:十二烷基葡萄糖苷($C_{18}H_{36}O_6$),十二烷基二甲基甜菜碱($C_{16}H_{33}NO_2$)及十二烷基苯磺酸钠($C_{18}H_{29}NaO_3S$)。表面活性剂的[HG]、疏水基团(R)及结构式见表1。

表1 表面活性剂的[HG]、R及结构式

Table 1 The [HG], R, and structural formula of surfactants

简称	[HG]	R	结构式
APG-12	—OH		
BS-12	—COOH	$C_{12}H_{25}$ —	
SDBS	—SO ₃ H		

利用逐步稀释法制备质量分数为0.25%、0.50%、0.75%及1.00%的APG-12、BS-12及SDBS表面活性剂溶液, $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液的制备过程如下:

(1) 1.00%的 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液制备:首先,将烧杯放置于精密天平上,将天平调零,向烧杯中加入表面活性剂,直至天平的读数显示为10.00 g;其次,向烧杯中加入纯净水进行稀释,直至天平的读数显示为1 000 g;最后,采用玻璃棒搅拌以促进溶解。

(2) 0.75%的 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液制备:取一个烧杯,

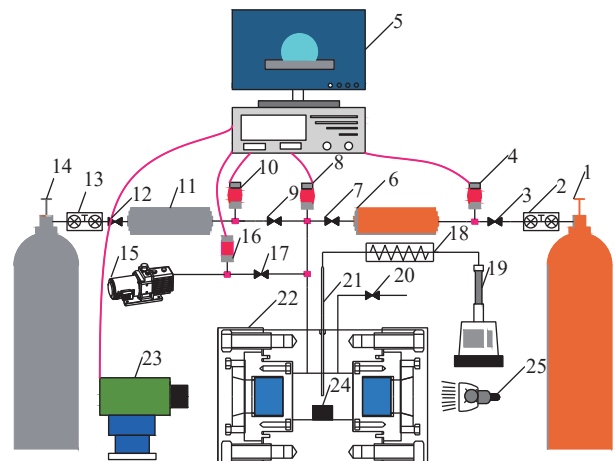
将烧杯放置于精密天平上,将天平调零,称取上述1%溶液375 g,然后继续向烧杯中添加125 g的纯净水,采用玻璃棒充分搅拌溶解。

(3) 0.50%的 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液制备:采用步骤(2)类似的方法,称取上述1%溶液500 g,然后继续向烧杯中添加500 g的纯净水,采用玻璃棒充分搅拌溶解。

(4) 0.25%的 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液制备:采用步骤(3)类似的方法,称取上述0.5%溶液500 g,然后继续向烧杯中添加500 g的纯净水,采用玻璃棒充分搅拌溶解。

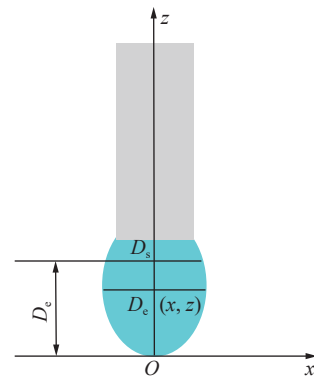
1.2 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间的表面张力测试流程

采用作者团队自开发的含瓦斯煤与水之间接触角试验设备(图1a)测试水滴的形貌,试验温度为308.15 K。基于悬滴法的原理测试、计算 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间的表面张力,悬滴法原理如图1b所示, $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间的表面张力计算公式



1—高压甲烷瓶;2—甲烷调压阀;3,7,9,12,17,20—阀门;4,8,10—压力传感器;5—电脑;6—甲烷参考罐;11—氢气参考罐;13—氢气调压阀;14—高压氢气瓶;15—真空泵;16—真空计;18—单向阀;19—恒速恒压泵;21—滴管;22—透明釜体;23—摄像机;24—煤样;25—冷光源

(a) 含瓦斯煤与水之间接触角试验设备



(b) 悬滴法原理

图1 含瓦斯煤与水之间接触角试验设备及悬滴法原理^[18]

Fig.1 Experimental equipment for contact angle between gas-bearing coal and water and schematic diagram of suspended droplet method^[18]

如式 (1) 所示。采用自开发的 Matlab 水滴分析系统对液滴形貌进行分析, 可以获得 3 种 $C_{12}H_{25}$ -[HG]在不同瓦斯压力 (0、1.5、3.5 MPa) 及质量分数条件下 (0.25%、0.50%、0.75% 及 1.00%) 液滴的相关参数, 即图 1b 中的相关参数。

$$S = D_s/D_e$$
$$\gamma = gD_e^2(\rho - \rho_g)/H = gD_e^2[\rho - pM/(RT)]/H \quad (1)$$

式中: γ 为 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间的表面张力, N/m; g 为重力加速度, m/s^2 ; ρ_g 为瓦斯气体的密度, kg/m^3 ; ρ 为 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液的密度, kg/m^3 ; D_e 为 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液液滴的最大直径, m; D_s 为距顶点距离等于 D_e 处液滴截面的直径, m; S 为 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液液滴的形状因子; H 为 S 修正后的形状因子, H 通过查表及插值法获得^[19]; p 为气体压力, MPa; M 为甲烷的摩尔质量, 取 16 g/mol; R 为气体状态常数, 8.314 J/(mol · K)。

1.3 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与含瓦斯煤之间接触角测试流程

采用含瓦斯煤与水之间接触角试验设备 (图 1a), 按照干燥煤样 (煤样取自贵州金沙龙凤煤业有限公司 9 号煤层 1905 工作面, 煤样的尺寸为 $\phi 50\text{ mm} \times 42\text{ mm}$, 煤质为无烟煤, 煤样的水分为 2.24%, 灰分为 9.45%, 挥发分为 5.77%, 固定碳为 82.54%, 煤样的真密度为

1.62 g/cm³, 视密度为 1.47 g/cm³, 孔隙率为 9.26%)、检验设备气密性、抽真空、充气、滴水的流程, 测试含瓦斯煤与 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液之间的接触角, 试验温度为 308.15 K。采用图像分析单元对不同压力、不同质量分数条件下含瓦斯煤与 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液之间接触角进行度量, 并记录其数据, 具体试验流程参照水与含瓦斯煤之间接触角的测试流程^[18]。

1.4 FTIR 测试

FTIR 红外光谱测试过程如下: ① 将上述试验煤样粉碎至 0.074 mm 以下, 而后将试验煤样分别放置在纯水及质量分数为 0.5% 的 APG-12、BS-12 及 SDBS 溶液中浸润; ② 采用离心机对浸润后的煤样进行离心处理, 将离心后的煤样放置在滤纸上用去离子水冲洗, 去除煤样表面的表面活性剂; ③ 将冲洗后的煤样放置在干燥箱中干燥, 干燥后冷却备用。

2 $C_{12}H_{25}$ -[HG]的 [HG]对含瓦斯煤润湿的调控行为

2.1 [HG]对 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间表面张力的调控行为

不同 [HG]的 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液 (APG-12, BS-12 及 SDBS)、不同瓦斯压力及不同质量分数条件下液滴的相关参数见表 2。

表 2 $C_{12}H_{25}$ -[HG]液滴的相关参数
Table 2 Relevant parameters of $C_{12}H_{25}$ -[HG] droplets

简称	质量分数/%	参数	瓦斯压力		
			0 MPa	1.5 MPa	3.5 MPa
APG-12	0	D_e/m	0.003 466 7	0.003 333 3	0.003 363 6
	0.25		0.002 695 7	0.002 652 2	0.002 510 6
	0.50		0.002 711 1	0.002 577 8	0.002 5
	0.75		0.002 651 2	0.002 583 3	0.002 488 9
	1.00		0.002 510 6	0.002 545 5	0.002 454 5
	0	D_s/m	0.002 711 1	0.002 711 1	0.002 772 7
	0.25		0.002 217 4	0.002 260 9	0.002 170 2
	0.50		0.002 325 6	0.002 291 7	0.002 222 2
	0.75		0.002 325 6	0.002 291 7	0.002 222 2
	1.00		0.002 127 7	0.002 272 7	0.002 181 8
	0	S	0.782 05	0.813 33	0.824 32
	0.25		0.822 58	0.852 46	0.864 41
	0.50		0.868 85	0.862 07	0.883 33
	0.75		0.877 19	0.887 1	0.892 86
	1.00		0.847 46	0.892 86	0.888 89
	0	$1/H$	0.600 40	0.541 38	0.522 47
	0.25		0.525 4	0.477 965	0.460 578
	0.50		0.445 433	0.463 92	0.434 684
	0.75		0.442 874	0.429 75	0.422 339
	1.00		0.485 491	0.422 339	0.427 432

续表

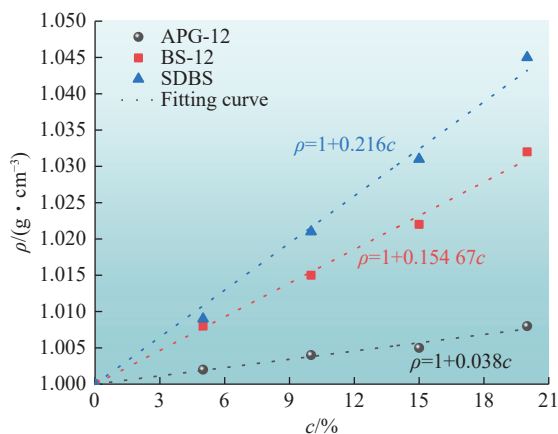
简称	质量分数/%	参数	瓦斯压力		
			0 MPa	1.5 MPa	3.5 MPa
BS-12	0.25	D_e/m	0.002 651 2	0.002 551 8	0.002 434 8
	0.50		0.002 590 9	0.002 488 9	0.002 4
	0.75		0.002 533	0.002 372	0.002 333
	1.00		0.002 260 9	0.002 478 3	0.002 383
	0.25	D_s/m	0.002 186	0.002 186	0.002 13
	0.50		0.002 227 3	0.002 177 8	0.002 133 3
	0.75		0.002 222 2	0.002 046 5	0.002 047 6
	1.00		0.001 826 1	0.002 217 4	0.002 127 7
	0.25	S	0.824 56	0.854 55	0.875
	0.50		0.859 65	0.875	0.888 89
	0.75		0.877 19	0.862 75	0.877 55
	1.00		0.807 69	0.894 74	0.892 86
	0.25	$1/H$	0.522 059 2	0.474 862	0.445 84
	0.50		0.467 404	0.445 84	0.427 432
	0.75		0.442 873 5	0.462 948	0.442 558
	1.00		0.551 418	0.419 958	0.422 339 2
SDBS	0.25	D_e/m	0.002 444 4	0.002 4	0.002 255 3
	0.50		0.002 454 5	0.002 285 7	0.002 318 2
	0.75		0.002 355 6	0.002 391 3	0.002 272 7
	1.00		0.002 381	0.002 363 6	0.002 181 8
	0.25	D_s/m	0.002 133 3	0.002 133 3	0.002
	0.50		0.002 181 8	0.002	0.002 136 4
	0.75		0.002 088 9	0.002 217 4	0.002 090 9
	1.00		0.002 142 9	0.002 181 8	0.001 954 5
	0.25	S	0.872 73	0.888 89	0.886 79
	0.50		0.888 89	0.875	0.921 57
	0.75		0.886 79	0.927 27	0.895 83
	1.00		0.900 0	0.923 08	0.895 83
	0.25	$1/H$	0.448 953	0.427 432	0.430 453
	0.50		0.427 432	0.448 54	0.387 655
	0.75		0.430 153	0.381 195	0.387 16
	1.00		0.413 38	0.385 919	0.418 584

采用式 (1) 计算不同 [HG] 的 $C_{12}H_{25}$ -[HG] 溶液与瓦斯之间的表面张力, 还需获得溶液的密度 (ρ)。在质量分数 (c) 为 0.25%、0.50%、0.75% 及 1.00% 时, $C_{12}H_{25}$ -[HG] 溶液的密度较低及仪器精度的原因, 采用 GYJ-300G 型密度仪无法测试获得。基于此, 作者配置了 c 为 5%、10%、15% 及 20% 的 $C_{12}H_{25}$ -[HG] 溶液, 采用 GYJ-300G 型密度仪测试 5%、10%、15% 及 20% $C_{12}H_{25}$ -[HG] 溶液的密度, 反演低质量分数条件下 $C_{12}H_{25}$ -[HG] 溶液的密度。对于 APG-12、BS-12 及 SDBS, ρ 与 c 分别满足 $\rho=1+0.038c$ 、 $\rho=1+0.15467c$ 及 $\rho=1+0.216c$ 的关系 (图 2)。基于 ρ 与 c 的关系可理论计算获得 c 为 25% 时 APG-12、BS-12 及 SDBS 溶液的密度, 其分别为 1.009 50、1.038 67 及 1.054 00 g/cm³;

c 为 25% 时 APG-12、BS-12 及 SDBS 溶液的实测密度为 1.009、1.040 及 1.055 g/cm³; c 为 25% $C_{12}H_{25}$ -[HG] 溶液密度的计算值和实测值差别不大。因此, 基于上述关系可以获得 c 为 0.25%、0.50%、0.75% 及 1.00% 的 $C_{12}H_{25}$ -[HG] 溶液的密度, 计算结果见表 3。

将表 2 及表 3 中的参数代入式 (1), 即可获得不同瓦斯压力及质量分数条件下, $C_{12}H_{25}$ -[HG] 溶液与瓦斯之间的表面张力, 计算结果如图 3 所示。

由图 3a~图 3c 可知, 同一质量分数条件下, 表面张力随瓦斯压力的增加而减小, 原因是随着瓦斯压力的增加, 瓦斯的密度逐渐增加, $C_{12}H_{25}$ -[HG] 溶液与瓦斯交界面之间的密度差逐渐减小, 抑制了液体分子的运动。同一瓦斯压力条件下, 随着 $C_{12}H_{25}$ -[HG] 溶液

图2 不同质量分数 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液的密度Fig.2 Density of $C_{12}H_{25}$ -[HG] solutions with different concentrations表3 0.25%、0.50%、0.75%及1.00% $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液的密度Table 3 Density of 0.25%, 0.50%, 0.75%, and 1.00% $C_{12}H_{25}$ -[HG] solutions

表面活性剂类型	$\rho/(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-3})$			
	0.25%	0.50%	0.75%	1.00%
APG-12	1 000.095	1 000.19	1 000.285	1 000.38
BS-12	1 000.39	1 000.77	1 001.160	1 001.55
SDBS	1 000.54	1 001.08	1 001.620	1 002.16

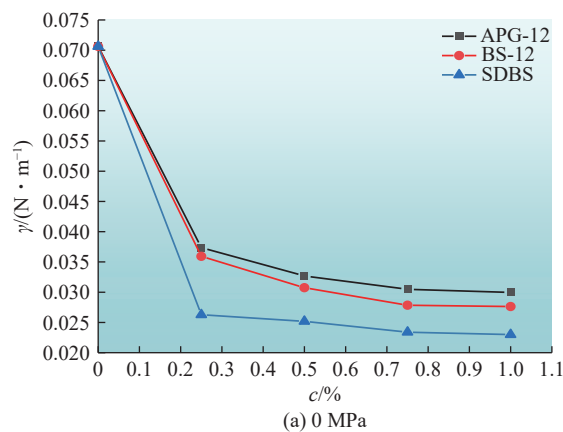
质量分数的增加,更多的表面活性剂分子在水的表面形成单层或多层的排列,进一步减少水分子间的相互作用力,导致表面张力下降。

同一质量分数、同一瓦斯压力条件下, $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间表面张力的顺序为: $\gamma(\text{APG-12}) > \gamma(\text{BS-12}) > \gamma(\text{SDBS})$, 原因如下: APG-12、BS-12及SDBS表面活性剂具有相同的疏水基团,其[HG]分别为—OH、—COOH及—SO₃H,—OH亲水基团带有1个负电荷,与水分子形成1个氢键。—COOH亲水基团也带有1个负电荷,但它有2个氧原子,其可以与水分子形成2个氢键。—SO₃H也带有1个负电荷,但其有3个氧原子,可以与水分子形成更多的氢键。

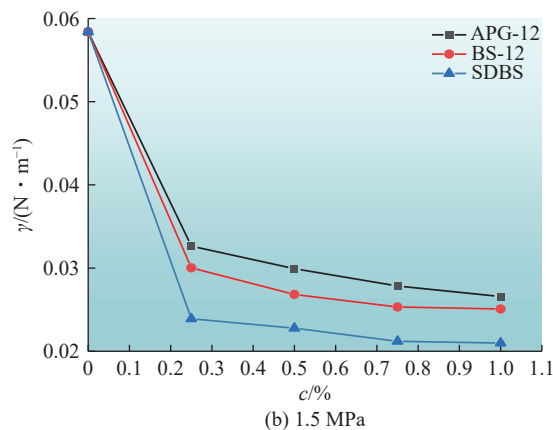
2.2 [HG]对 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与含瓦斯煤之间接触角的影响规律

不同[HG]的 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液、不同瓦斯压力及不同质量分数条件下, $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与含瓦斯煤之间的接触角如图4所示。

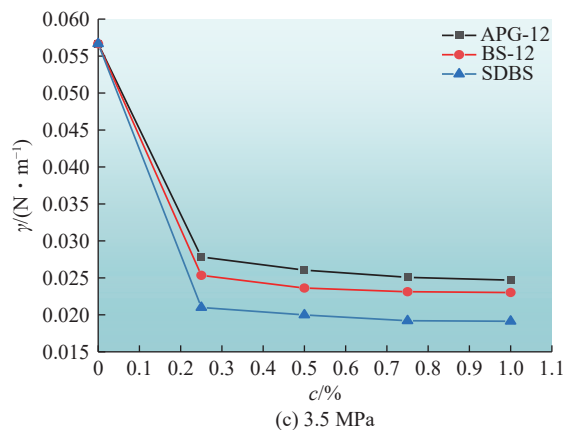
由图4可知,同一质量分数、同一瓦斯压力条件下, $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与含瓦斯煤之间接触角的顺序为 $\theta(\text{APG-12}) > \theta(\text{BS-12}) > \theta(\text{SDBS})$, 原因是同一瓦斯压力下,煤体的自由能相同, APG-12、BS-12及SDBS表面活性剂溶液与含瓦斯煤之间的表面张力逐渐减



(a) 0 MPa



(b) 1.5 MPa



(c) 3.5 MPa

图3 不同瓦斯压力、质量分数条件下 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间的表面张力Fig.3 Surface tension between $C_{12}H_{25}$ -[HG] solution and gas under different gas pressures and concentrations

小。因此,同一质量分数、同一瓦斯压力条件下 APG-12、BS-12及SDBS表面活性剂溶液对含瓦斯煤的润湿效果逐渐增加,即[HG]对含瓦斯煤润湿的调控效果为:—OH < —COOH < —SO₃H。

在同一质量分数条件下,接触角随着瓦斯压力的增加而增加,表面活性剂溶液与瓦斯之间的表面张力随着瓦斯压力的增加而减小,同时煤体的自由能也减小。因此,通过接触角无法判断同一质量分数条件下

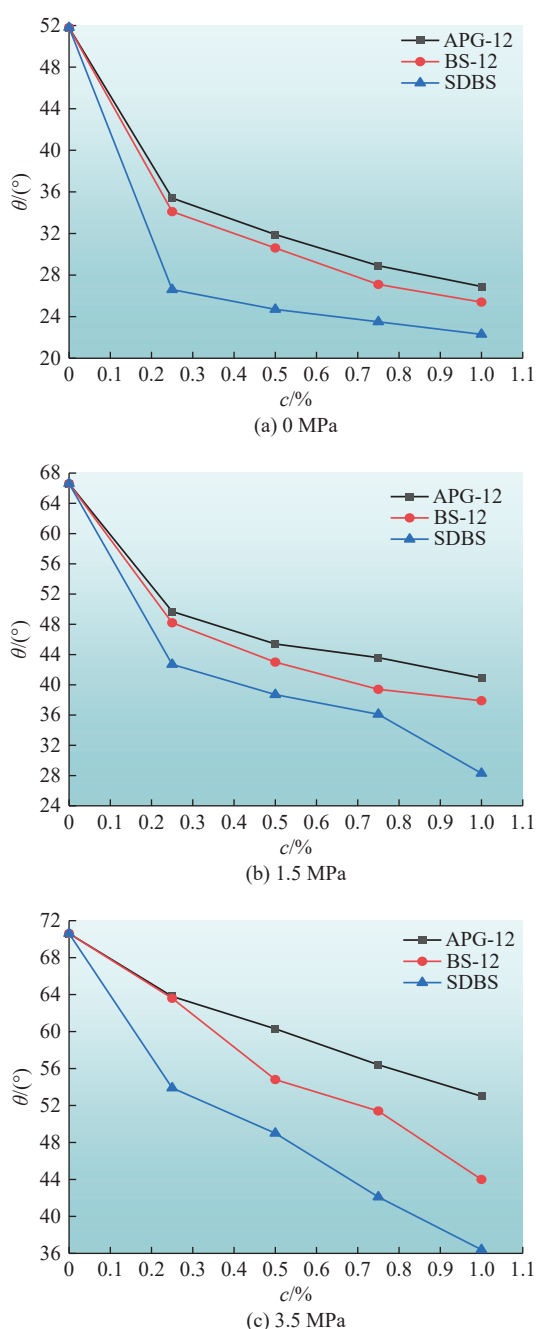
图4 不同[HG]的 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与含瓦斯煤之间的接触角

Fig.4 Contact angles between $C_{12}H_{25}$ -[HG] solutions with different [HG] and gas-bearing coal

$C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液对含瓦斯煤的润湿效果。同一瓦斯压力条件下,接触角随着 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液浓度的增加而减小, $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间的表面张力随着浓度的增加而及减小,因此通过接触角也无法判断同一质量分数条件下表面活性剂溶液对含瓦斯煤的润湿效果。

2.3 含瓦斯煤与 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液之间界面能的变化规律

由以上分析可知,仅采用 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间的表面张力、 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与含瓦斯煤之

间的接触角无法判断 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液对煤体的润湿效果。煤水界面能 (γ_{sl}) 能够评价液体对煤体的润湿效果。将不同条件下表面活性水与瓦斯之间的表面张力、表面活性水与含瓦斯煤之间的接触角代入式(2),即可获得不同条件下含瓦斯煤与 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液之间的界面能^[20],结果如图5所示。

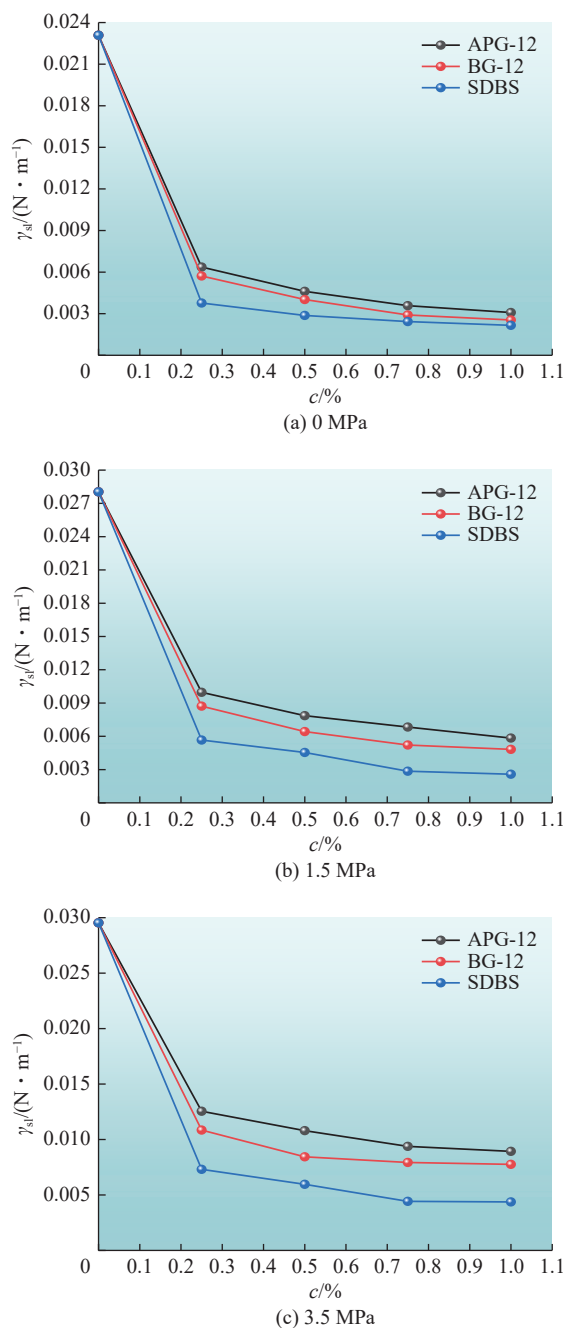
图5 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与含瓦斯煤的界面能变化规律

Fig.5 Interface energy between $C_{12}H_{25}$ -[HG] solutions with different [HG] and gas-bearing coal

$$\gamma_{sl} = \frac{\gamma_g}{2} \left(\sqrt{1 + \sin^2 \theta} - \cos \theta \right) \quad (2)$$

式中: γ_{sl} 为含瓦斯煤与 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液之间的表面张力, N/m; γ_g 为 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液与瓦斯之间的表面

张力, N/m。

由图 5 可知, 同一质量分数及同一瓦斯压力条件下, APG-12、BS-12 及 SDBS 表面活性剂溶液与含瓦斯煤的界面能逐渐减小, 即 APG-12、BS-12 及 SDBS 表面活性剂溶液对含瓦斯煤的润湿性能逐渐增加。其原因如下: 同一瓦斯压力条件下, 煤的表面能是一定的, 在同一质量分数条件下, APG-12、BS-12 及 SDBS 表面活性剂溶液与瓦斯之间的表面张力逐渐减小, 其说明亲水基团对含瓦斯煤润湿的调控效果为: $-\text{OH} < -\text{COOH} < -\text{SO}_3\text{H}$ 。在一定的质量分数条件下, 表面活性剂溶液与含瓦斯煤的界面能随着瓦斯压力的增加而增加。界面能越小, 煤体越容易被润湿, 说明在一定的质量分数条件下, 随着瓦斯压力的增加, 煤体越不容易被润湿。瓦斯压力的增加导致煤的表面能减小是润湿性变差的主控因素, 原因如下: 煤的表面能随着瓦斯压力的增加而减小, 导致含瓦斯煤的润湿性变差, 然而 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-[\text{HG}]$ 溶液的表面张力随着瓦斯压力的增加而减小, 其意味着 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-[\text{HG}]$ 溶液对含瓦斯煤的润湿性随着瓦斯压力的增加, 因此瓦斯压力的增加导致煤的表面能减小是润湿性变差的主控因素。

2.4 FTIR 测试结果

纯水浸润后煤样的谱图, 质量分数为 0.5% 的 APG-12、BS-12 及 SDBS 溶液处理后煤样的谱图如图 6 所示。选择 5% 溶液的原因如下: 由“图 3 不同瓦斯压力、质量分数条件下 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-[\text{HG}]$ 溶液与瓦斯之间的表面张力的结果”可知, 当 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-[\text{HG}]$ 溶液的质量分数达到 5% 后, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-[\text{HG}]$ 溶液与瓦斯之间的表面张力变化不大; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-[\text{HG}]$ 溶液应用于工业性试验时, 质量分数过高会造成经济效益低。

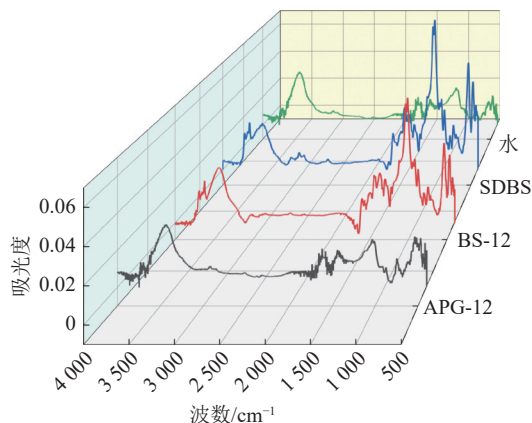


图 6 不同表面活性剂溶液浸润后煤样的红外光谱

Fig.6 Infrared spectra of coal samples after infiltration with different surfactant solutions

采用 OMNIC 红外分析软件对 FTIR 图进行基线

校准、平滑处理及分析, 在 $3450\sim3300\text{ cm}^{-1}$ 呈现出羟基的吸收峰, 3 种表面活性剂溶液处理后的煤样与纯水处理后的煤样吸收峰基本一致, 说明 3 种表面活性剂对煤分子中的羟基影响较小。APG-12 中含有羟基, 但是 APG-12 溶液处理后的煤样与纯水处理后的煤样基本一致, 则可推断 APG-12 对煤样的润湿性最差。在 $2920\sim2860\text{ cm}^{-1}$ 呈现出环烷烃或脂肪烃的吸收峰, 在此区间 3 种表面活性剂处理后的煤样与纯水处理后的煤样相差较小, 说明 3 种表面活性剂对煤分子结构中环烷烃或脂肪烃的影响也较小。

在 $1600\sim1650\text{ cm}^{-1}$ 呈现出芳香族碳基的吸收峰, 经 SDBS 处理后的煤样, 在此处的吸收峰值最高, APG-12 溶液及 BS-12 溶液处理的煤样与纯水处理的煤样相差较小, 说明 SDBS 溶液浸润煤体后, SDBS 溶液中的阴离子容易与苯环相互作用形成芳香族碳基, 从而呈现在红外光谱中。在 $1590\sim1470\text{ cm}^{-1}$ 呈现芳烃吸收峰, 经 SDBS 溶液处理后的煤样在此区间的吸收峰值高于纯水处理的煤样, APG-12 溶液及 BS-12 溶液处理后的煤样在 $1590\sim1470\text{ cm}^{-1}$ 的峰值与纯水处理的煤样基本一致, 由于 SDBS 的结构中含有芳烃结构, 当 SDBS 溶液浸润煤体后, 芳烃在红外光谱中呈现。

在 $1423\sim1375\text{ cm}^{-1}$ 呈现出甲基、亚甲基的吸收峰, 经 SDBS 溶液处理后的煤样在此处的吸收峰值最高, 其次是 BS-12 溶液处理后的煤样, APG-12 溶液处理后的煤样与纯水处理后的煤样基本一致。在 $1330\sim1110\text{ cm}^{-1}$ 区间呈现出酚、醇、醚、酯的 $\text{C}-\text{O}$ 吸收峰, 经 SDBS 处理后的煤样, 在此区间的峰值最高, 其次是 BS-12 溶液处理后的煤样, APG-12 溶液处理后的煤样与纯水处理后的煤样基本一致, 当 APG-12 溶液浸润煤体后, 煤分子与溶液中的阴离子相互作用, 形成相互连接的醚键的 $\text{C}-\text{O}$ 官能团。在 $1040\sim815\text{ cm}^{-1}$ 呈现出芳烃、灰分的吸收峰, 此处吸收峰从高到低的顺序为 SDBS、BS-12、APG-12 及纯水。在 $750\sim725\text{ cm}^{-1}$ 呈现出亚甲基的吸收峰, 此处吸收峰的强度与分子链上 CH_2 —基团的数目成正比, 经 SDBS 溶液处理的煤样在此处峰值最高, 由于 SDBS 溶液浸润煤体后, SDBS 结构中的 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ —尾链在光谱中呈现, 然而 BS-12、APG-12 溶液润湿煤体效果较差, 此处峰值较低。

3 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-[\text{HG}]$ 的 [HG] 对含瓦斯煤润湿行为的调控机制

3.1 静电势分析

采用 Materials studio 软件中的 Dmol3 模块, 首先

分别对构建好的 APG-12、BS-12、SDBS、水分子进行结构优化, 将结构优化完的表面活性剂分子分别进行单点能计算, 使用 Dmol3 的 Analysis 功能对已经进行过单点能计算的表面活性剂分子进行后处理。首先, 分析模型电荷; 其次, 分析电子密度; 最后, 分析静电势, 即可得到 APG-12、BS-12、SDBS、水的静电势分布 (图 7)。

由图 7a 可知, 水分子的正负电势差为 0.163 93 eV; 由图 7b 可知, 表面活性剂 APG 的最大正电势 (0.099 79 eV) 位于头基的羟基 ($-\text{OH}$) 位置, 最大负电势 ($-0.070 70$ eV) 位于醚键部位, 羟基为亲水基团, 表面活性剂调控含瓦斯煤润湿的吸附构型是亲水基团朝向水分子, 疏水尾链与煤分子疏水芳香结构或瓦斯分子发生吸附时, 疏水位点与水分子的正负电势差分别为 0.167 19 eV, 大于水分子间的电势差 0.163 93 eV,

提高了润湿性。由图 7c 可知, 表面活性剂 BS-12 正电势的最大值 (0.079 50 eV) 位于头基季铵基部位, BS-12 的表面负电势最大值 ($-0.125 30$ eV) 位于头基的羧基 ($-\text{COOH}$) 位置, 羧基为亲水基团, 表面活性剂调控含瓦斯煤润湿的吸附构型是亲水基团朝向水分子, 疏水尾链与煤分子疏水芳香结构或瓦斯分子发生吸附时, 疏水位点与水分子的正负电势差分别为 0.221 83 eV, 大于水分子间的电势差, 提高了润湿性。由图 7d 可知, 表面活性剂 SDBS 正电势的最大值位于钠离子部位, SDBS 的表面负电势最大值 ($-0.221 50$ eV) 位于头基的磺酸基位置, 磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 为亲水基团, 表面活性剂调控含瓦斯煤润湿的吸附构型是亲水基团朝向水分子, 疏水尾链与煤分子疏水芳香结构或瓦斯分子发生吸附时, 疏水位点与水分子的电势差 0.318 03 eV, 大于水分子间的电势差, 提高了润湿性。

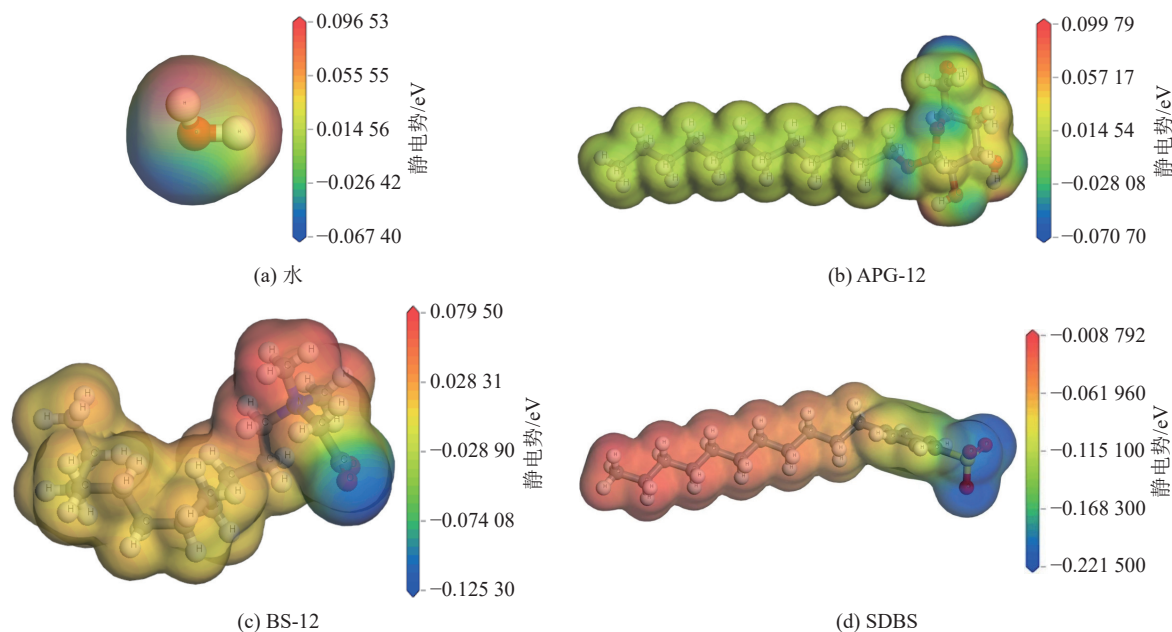


图 7 水、APG-12、BS-12 及 SDBS 的静电势分布

Fig.7 Electrostatic potential distribution of water, APG-12, BS-12, and SDBS

对于表面活性剂 APG-12、BS-12 及 SDBS 而言, 疏水尾链与煤分子疏水芳香结构或瓦斯分子发生吸附时, 疏水位点与水分子的电势差由小到大的顺序为 0.167 19、0.221 83 及 0.318 03 eV, 说明 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 及 $-\text{SO}_3\text{H}$ 亲水基团对含瓦斯煤润湿调控的效果逐渐增加。

3.2 煤吸附瓦斯微观构型

采用 Materials studio 分子动力学模拟的方法研究 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ -[HG]的[HG]对含瓦斯煤润湿特性的调控机制。由于本文试验所采用的煤样与作者已发表文献中所采用的煤样取自同一地点, 无烟煤分子结构模型利用作者已发表文献中所建立的煤分子 (图 8a)^[18]。

首先, 采用 Amorphous Cell 模块建立一个煤盒子, 煤盒子长、宽均为 6 nm (图 8b), 煤分子构型的最优密度为 1.27 g/cm^3 ; 然后, 以煤盒子为基础, 进行温度为 308.15 K, 瓦斯压力为 1.5 和 3.5 MPa 的动力学模拟, 分别得到 1.5 和 3.5 MPa 压力下, 煤吸附瓦斯的微观构型 (图 8c 及图 8d)。

3.3 含瓦斯煤-表面活性剂溶液微观模型的构建

首先, 以 1 000 个水分子、5 个 APG-12 分子、5 个 BS-12 分子及 5 个 SDBS 分子为基础, 采用 Materials studio 中的 Amorphous Cell 模块分别构建质量分数为 0.5% 的 APG-12 溶液模型 (图 9a)、BS-12 溶液模型 (图 9b) 及 SDBS 溶液模型 (图 9c); 然后通过

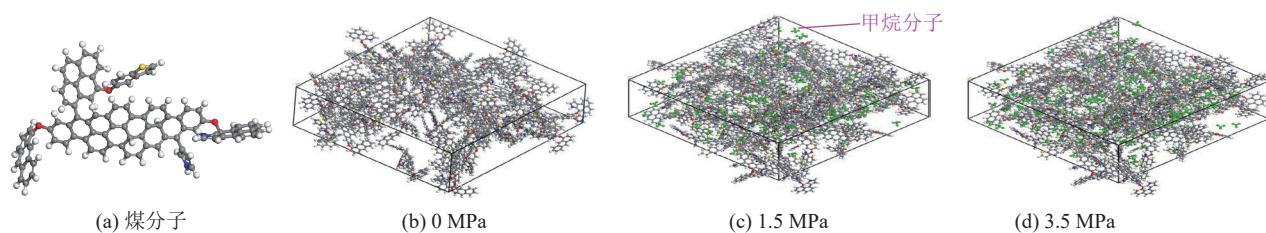


图 8 煤分子模型及煤吸附瓦斯的微观构型

Fig.8 Coal molecular model and microstructure of coal adsorbed gas

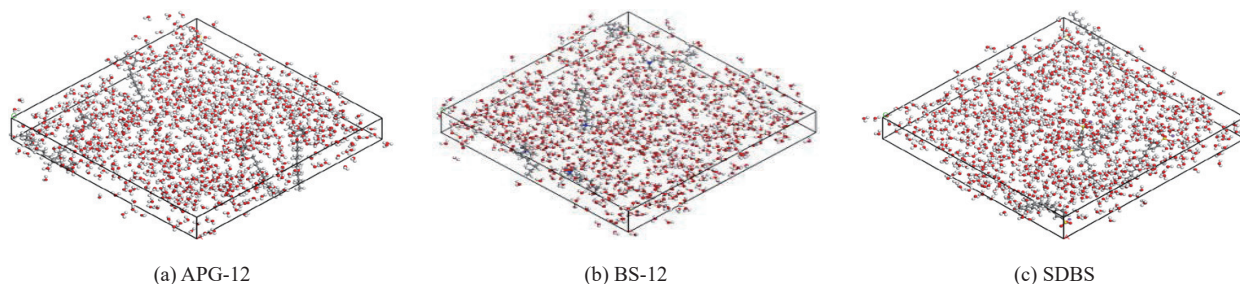


图 9 0.50% 的 APG-12、BS-12 及 SDBS 溶液模型

Fig.9 0.50% APG-12, BS-12, and SDBS solution models

Build Layers 功能分别将 3 个水溶液模型与煤吸附瓦斯的模型拼接, 获得瓦斯压力 0、1.5 及 3.5 MPa 下的含瓦斯煤-表面活性剂溶液微观模型 (图 10)。

3.4 [HG]对径向分布函数的影响分析

径向分布函数 $g(r)$ (式 (3)) 能够评价距离中心原子不同距离处, 某个粒子在空间分布的概率, 也能够评价粒子间的相互作用强度及聚集程度。

$$g(r) = \frac{dN_{A-B}}{4\pi\rho_A r^2 dr} \quad (3)$$

式中: ρ_A 为 A 粒子的密度; r 为粒子 B 到 A 的距离, 截断半径取 1 nm; dN_{A-B} 为以 A 粒子为中心, 粒子 A 从 r 到 $r+dr$ 内粒子 B 的平均数量。

配位数指一个粒子周围最近邻的粒子数量, 能够表征 2 个粒子的相互强度。配位数 $C(r)$ 的计算公式如式 (4) 所示。

$$C(r) = \int g(r) N_B 4\pi r^2 V^{-1} dr \quad (4)$$

式中: N_B 为 A 原子周围 B 原子总数; V 为模型体系的体积, nm^3 。

对构建好的含瓦斯煤-表面活性剂溶液微观模型进行结构优化、退火和分子动力学模拟, 力场设置为 COMPASS II 力场, 系综设置为 NVT 系统, 温度设置为 308.15 K, 时间步长设置为 1 fs, 总模拟时间设置为 500 ps, 分子动力学模拟结果如图 11 所示。通过对比图 9 及图 10 可知, 表面活性剂溶液浸润煤体后, 煤中吸附瓦斯被置换。通过对分子动力学模拟结果进行后处理, 可以获得如下结果: 亲水基团与水分子中氧原子之间的径向分布函数、亲水基团与水分子中氧原子的配位数 (图 12), 疏水基团与煤分子之间的径向分布函数及配位数 (图 13)。

当 $r < 0.31 \text{ nm}$ 时, 粒子间的相互作用主要为氢键的作用, 当 $r > 0.31 \text{ nm}$ 时, 粒子间的相互作用主要为范德华力的作用^[21-22]。由图 12 可知, 径向分布函数

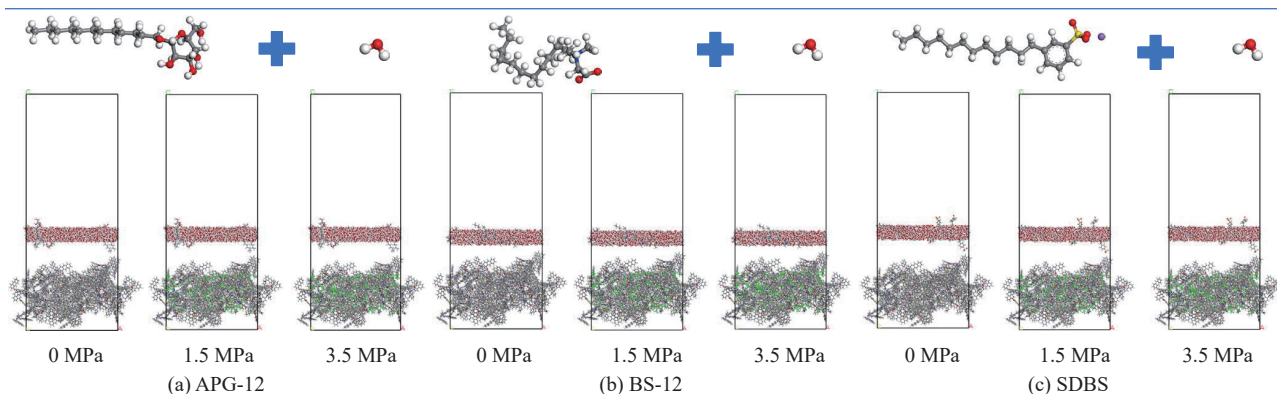


图 10 不同瓦斯压力下煤-表面活性剂溶液模型

Fig.10 Coal and surfactant solution models under different gas pressures

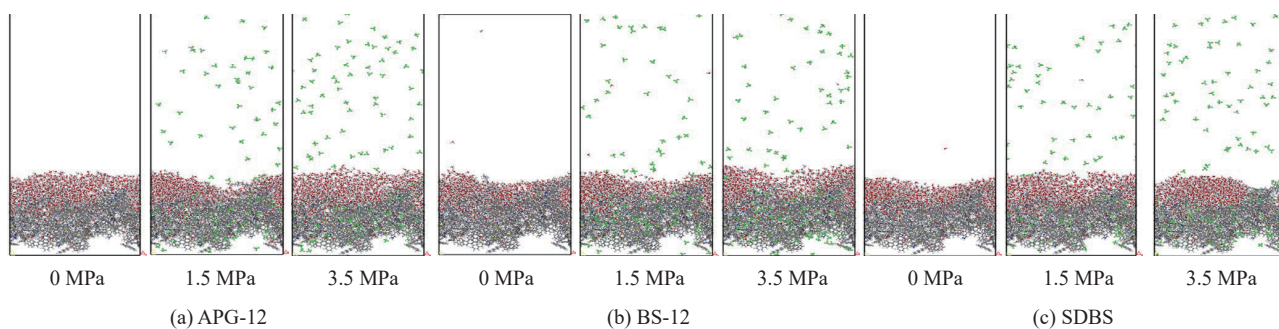


图 11 分子动力学模拟结果

Fig.11 Molecular dynamics simulation results

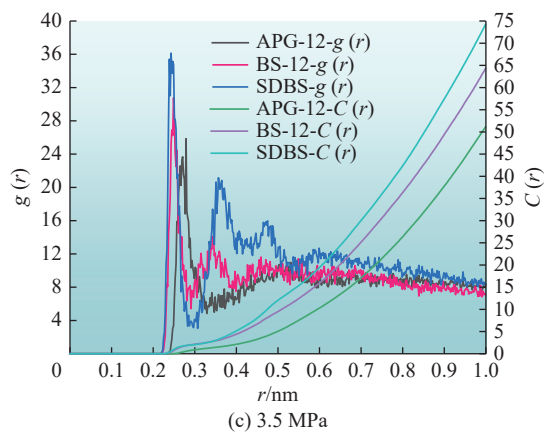
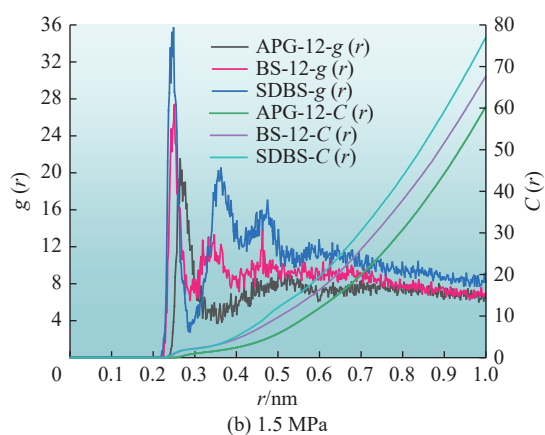
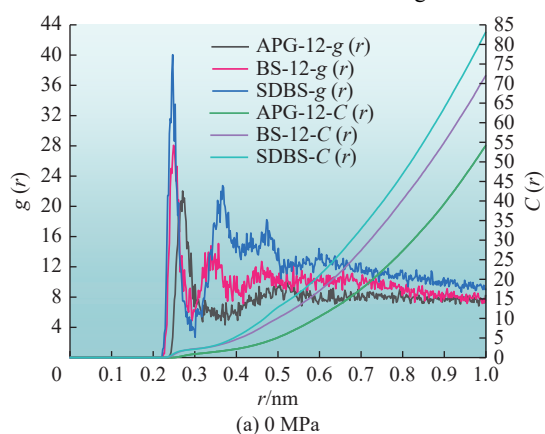


图 12 亲水基团与水分子中氧原子之间的径向分布函数及配位数

Fig.12 Radial distribution function and coordination number between hydrophilic groups and Oxygen atoms in water molecules

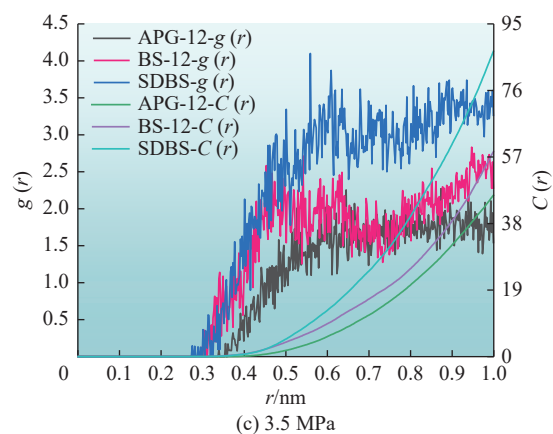
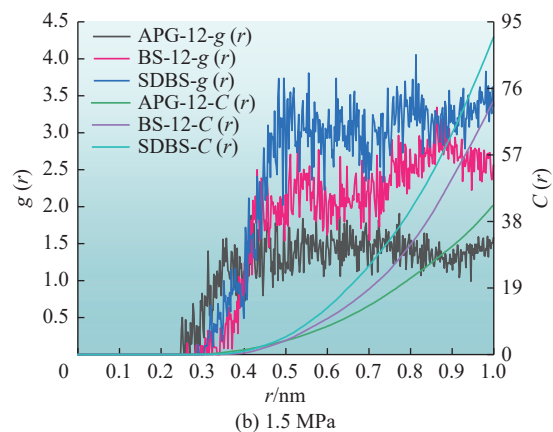
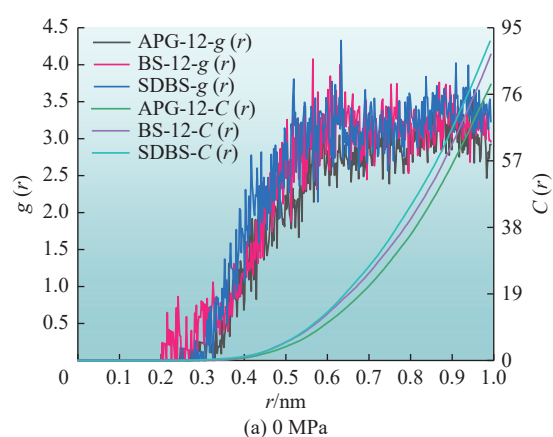


图 13 疏水基团与煤分子之间的径向分布函数及配位数

Fig.13 Radial distribution function and coordination number between hydrophobic groups and coal molecules

的最高峰均为位于 0.2~0.3 nm 间,说明亲水基团与水分子中氧原子之间以氢键的相互作用为主,其他峰值的横坐标均大于 0.31 nm。同一瓦斯压力下,—SO₃H 亲水基团与水分子中氧原子之间的径向分布函数最大,—COOH 亲水基团与水分子中氧原子之间的径向分布函数次之,—OH 亲水基团与水分子中氧原子之间的径向分布函数最小。峰值的高度可以表征亲水基团与水分子中氧原子之间的分布密度,显然—SO₃H、—COOH 及—OH 与水分子中氧原子的相互作用逐渐减小。同一瓦斯压力下,—SO₃H 亲水基团与水分子之间的配位数最大,—COOH 亲水基团与水分子之间的配位数次之,—OH 亲水基团与水分子中氧原子之间的配位数最小。配位数越大说明亲水基团周围水分子存在的数目越多,也说明亲水基团与水分子中氧原子的相互作用越强。

当 $r > 0.31$ nm 时,粒子间的相互作用主要为范德华力的作用,由图 13 可知,径向分布函数的最高峰均大于 0.31 nm,说明疏水基团与煤分子之间以范德华力的相互作用为主。同一瓦斯压力下,SDBS 的疏水基团与煤分子之间的径向分布函数最大,BS-12 的疏水基团与煤分子之间的径向分布函数次之,APG-12 的疏水基团与煤分子之间的径向分布函数最小,径向

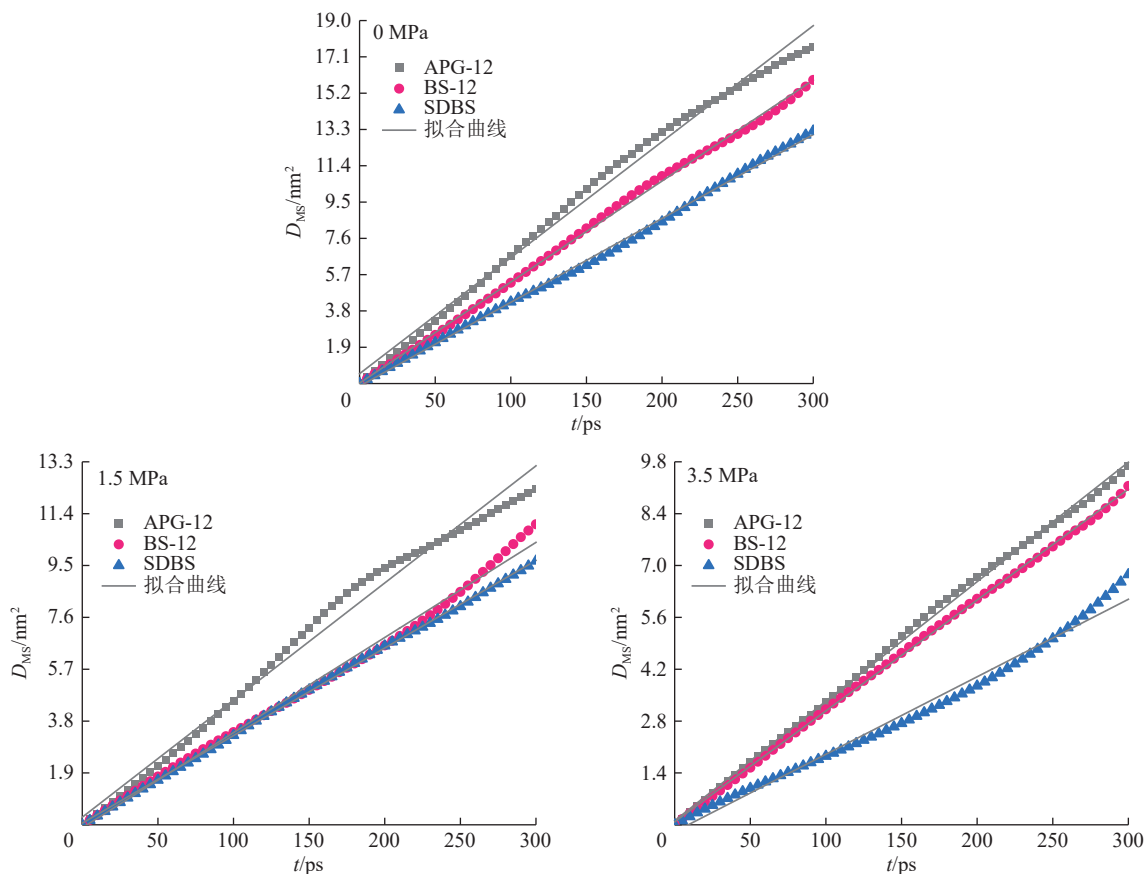
分布函数越大,疏水基团越容易吸附在煤表面,进而亲水基团朝向水,更有利于水润湿煤表面;峰值的高度可以表征疏水基团与煤分子之间的分布密度,显然 SDBS、BS-12 及 APG-12 的疏水基团与煤分子的相互作用逐渐减小。同一瓦斯压力下,SDBS 的疏水基团与水分子之间的配位数最大,BS-12 的疏水基团与水分子之间的配位数次之,APG-12 的疏水基团与水分子之间的配位数最小。配位数越大说明疏水基团周围煤分子存在的数目越多,也说明疏水基团与煤分子的相互作用越强。

3.5 水及甲烷分子的扩散系数

在含瓦斯煤与 C₁₂H₂₅-[HG]溶液的微观润湿体系中,水分子及甲烷分子的扩散系数可采用均方位移计算(式(5)),均方位移通过对分子动力学模拟结果后处理获得,水分子及甲烷分子的均方位移如图 14 所示,不同瓦斯压力条件下微观润湿体系中水分子及甲烷分子的扩散系数见表 4。

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dD_{MS}}{dt} = \frac{1}{6n} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n [r_i(t) - r_i(0)]^2 = \frac{K}{6} \quad (5)$$

式中: D_{MS} 为均方位移; n 为扩散分子总数; $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别为时间 t 和时间 $t=0$ 时第 i 个分子的位置向量; K 为 D_{MS} 曲线的斜率。



(a) 水分子的均方位移

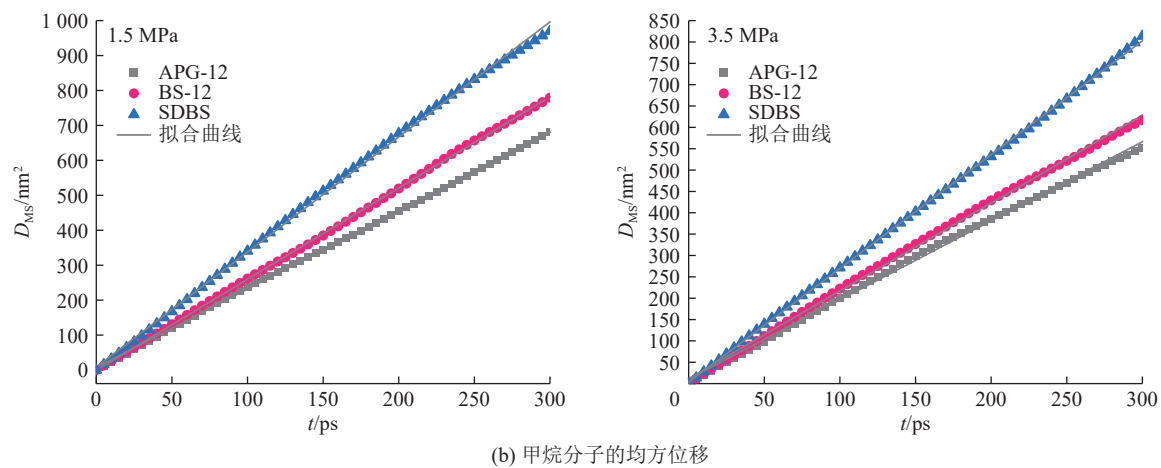


图 14 水分子及甲烷分子的均方位移

Fig.14 Mean square displacement of water molecules and methane molecules

表 4 不同瓦斯压力条件下微观润湿体系中水分子及甲烷分子的扩散系数

Table 4 Diffusion coefficients of water molecules and methane molecules in micro wetting systems under different gas pressure conditions

分子	微观润湿体系	不同瓦斯压力下的扩散系数/(nm ² ·ps ⁻¹)		
		0 MPa	1.5 MPa	3.5 MPa
水	APG-12	1.01×10 ⁻²	7.15×10 ⁻³	5.38×10 ⁻³
	BS-12	8.8×10 ⁻³	5.80×10 ⁻³	4.98×10 ⁻³
	SDBS	7.3×10 ⁻³	5.35×10 ⁻³	3.48×10 ⁻³
甲烷	APG-12		0.374 2	0.308 4
	BS-12		0.434 9	0.342 9
	SDBS		0.548 7	0.444 1

由表 4 可知,同一瓦斯压力条件下,在表面活性剂溶液-含瓦斯煤微观润湿体系中,APG-12 溶液中水分子的扩散系数最大,BS-12 溶液中水分子的扩散系数次之,SDBS 溶液中水分子的扩散系数最小,说明在 APG-12 溶液中水分子进入含瓦斯煤模型中最困难,APG-12 溶液中水分子不易被吸附,水分子的吸附程度较弱,水分子易被分散,聚集程度较弱。SDBS 溶液中水分子进入含瓦斯煤模型中最容易,在 SDBS 溶液中水分子容易被吸附,水分子的吸附程度较强,水分子不容易被分散,聚集程度较强。

由表 4 可知,同一瓦斯压力条件下,在表面活性剂溶液-含瓦斯煤微观润湿体系中,APG-12 溶液中甲烷分子的扩散系数最小,BS-12 溶液中甲烷分子的扩散系数次之,SDBS 溶液中甲烷分子的扩散系数最大。原因如下:APG-12 溶液中水分子进入含瓦斯煤模型中最困难,甲烷分子被置换的几率最小;SDBS 溶液中水分子进入含瓦斯煤模型中最容易,瓦斯分子被置换的几率最大。因此,表面活性剂溶液对含瓦斯煤的润湿能力依次为 SDBS(—SO₃H) > BS-12(—COOH) > APG-12(—OH)。因此,煤层注水时,溶液中引入

—SO₃H 亲水基团有利于增加含瓦斯煤的润湿能力。

4 结 论

1) C₁₂H₂₅-[HG]溶液的质量分数与密度满足线性函数关系,基于逐步稀释法制备了低质量分数的 C₁₂H₂₅-[HG]溶液,利用质量分数与密度的函数关系反演了低质量分数表面活性剂溶液的密度。

2) 随着瓦斯压力的增加,C₁₂H₂₅-[HG]溶液与瓦斯之间的表面张力逐渐减小、与含瓦斯煤之间的接触角逐渐增加,与含瓦斯煤之间的界面能逐渐减小,煤体被润湿的难度逐渐增加;同一质量分数,同一瓦斯压力条件下,对于表面活性剂 APG-12、BS-12 及 SDBS 而言,疏水位点与水分子的电势差逐渐增加,—OH、—COOH、—SO₃H 亲水基团对含瓦斯煤润湿的调控效果逐渐增加。

3) 在 C₁₂H₂₅-[HG]溶液与含瓦斯煤微观分子结构模型中,—OH、—COOH 及—SO₃H 亲水基团与水分子中氧原子之间的径向分布函数及配位数逐渐增加,说明这些亲水基团与水分子相互作用逐渐增强;对于含有 —OH、—COOH 及 —SO₃H 基团的 C₁₂H₂₅-

[HG]溶液, 水分子的吸附程度逐渐增强, 扩散系数逐渐降低, 聚集程度逐渐提高; 甲烷分子被置换的程度逐渐增加, 扩散系数逐渐增加。

4) 采用煤层注 $C_{12}H_{25}$ -[HG]溶液进行瓦斯灾害防治时, 在水中引入 $-SO_3H$ 亲水基团有利于提高含瓦斯煤的润湿性, 进而提高瓦斯灾害治理的效果。

参考文献(References):

- [1] 袁亮, 张农, 阚甲广, 等. 我国绿色煤炭资源量概念、模型及预测[J]. 中国矿业大学学报, 2018, 47(1): 1-8.
YUAN Liang, ZHANG Nong, KAN Jianguang, et al. The concept, model and reserve forecast of green coal resources in China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2018, 47(1): 1-8.
- [2] 陈勇, 王鹏飞, 刘荣华, 等. 低阶煤体瓦斯减阻增渗与强化驱替实验研究[J/OL]. 煤炭学报, 1-14[2025-02-19]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2024.0616>.
CHEN Yong, WANG Pengfei, LIU Ronghua, et al. Experimental study on drag reduction-permeability increase and enhanced displacement of low-rank coal gas[J/OL]. Journal of China Coal Society, 1-14[2025-02-19]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2024.0616>.
- [3] 程远平, 雷杨, 杨斯杰. 煤与瓦斯突出相似模拟试验的能量原理[J]. 煤炭学报, 2023, 48(11): 4078-4096.
CHENG Yuanping, LEI Yang, YANG Sijie. Energy principle of simulation experiments on coal and gas outburst[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(11): 4078-4096.
- [4] 唐明云, 金靖艳, 江丙友, 等. 不同类型表面活性剂对烟煤润湿性能影响的分子模拟及试验[J]. 煤炭学报, 2024, 49(7): 2986-2996.
TANG Mingyun, JIN Jingyan, JIAN Bingyou, et al. Molecular simulations and experiments on the effect of different types of surfactants on the wetting properties of bituminous coal[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(7): 2986-2996.
- [5] 杨威, 罗黎明, 王一涵, 等. 煤微观结构化学调控及注水驱替瓦斯规律[J]. 煤炭学报, 2023, 48(8): 3091-3101.
YANG Wei, LUO Liming, WANG Yihan, et al. Chemical regulation of coal microstructure and study of water injection displacement gas law[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(8): 3091-3101.
- [6] 陈建, 程卫民, 郭立稳, 等. 基于 CT 和超声波技术联合分析的注水煤岩监测参数规律研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2022, 39(4): 786-796.
CHEN Jian, CHENG Weimin, GUO Liwen, et al. Law of monitoring parameters of water injection coal based on the combined analysis of CT and ultrasonic technology[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2022, 39(4): 786-796.
- [7] YUE J W, WANG Z F, SHI B M, et al. Interaction mechanism of water movement and gas desorption during spontaneous imbibition in gas-bearing coal[J]. Fuel, 2022, 318: 123669.
- [8] ZHANG Y, JIANG B Y, ZHAO Y, et al. Synergistic effect of surfactants and nanoparticles on the wettability of coal: An experimental and simulation study[J]. Energy, 2024, 295: 131020.
- [9] WEI J P, JIANG W, SI L L, et al. Experimental research of the surfactant effect on seepage law in coal seam water injection[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2022, 103: 104612.
- [10] 金永飞, 刘仁飞, 郭军, 等. 新型矿用 EMI 降尘剂对煤尘的润湿特性研究[J]. 矿业安全与环保, 2024, 51(2): 10-17.
JIN Yongfei, LIU Renfei, GUO Jun, et al. Research on wetting characteristics of new-type EMI on coal dust[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2024, 51(2): 10-17.
- [11] 李树刚, 张陶乐, 白杨, 等. 动态磁化活性剂对煤体润湿性影响的试验研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2023, 40(5): 916-924.
LI Shugang, ZHANG Taole, BAI Yang, et al. Experimental study on the effect of dynamic magnetic surfactants on the wettability of coal[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2023, 40(5): 916-924.
- [12] 王成勇, 邢耀文, 夏阳超, 等. 离子型表面活性剂对低阶煤润湿性的调控机制[J]. 煤炭学报, 2022, 47(8): 3101-3107.
WANG Chengyong, XING Yaowen, XIA Yangchao, et al. Regulation mechanism of ionic surfactant on the wettability of low rank coal[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(8): 3101-3107.
- [13] WANG G, LI Y Q, WANG E M, et al. Experimental study on preparation of nanoparticle-surfactant nanofluids and their effects on coal surface wettability[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2022, 32(2): 387-397.
- [14] 韩方伟, 彭莹莹, 张金宜, 等. 抑尘液滴对煤表面动态润湿特征模拟评估方法[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 1931-1940.
HAN Fangwei, PENG Yingying, ZHANG Jinyi, et al. Simulation and evaluation method of dynamic wetting characteristics of dust suppression droplets on coal surface[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(4): 1931-1940.
- [15] 孟筠青, 夏措凯, 牛家兴, 等. SDBS 溶液对赵庄煤表面润湿作用机理的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2021, 50(2): 381-388.
MENG Junqing, XIA Junkai, NIU Jiaxing, et al. Study of the wetting mechanism of SDBS solution on Zhaozhuang coal surface[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2021, 50(2): 381-388.
- [16] NIE W, TIAN Q F, NIU W J, et al. Synergistic effect of binary mixture of anionic nonionic surfactant on inhibiting coal dust pollution: Experiment and simulation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 110099.
- [17] 张江石, 贾宏福, 任晓锋, 等. $C_{12}H_{25}$ -(HG) 亲水基团对无烟煤润湿影响的实验和分子模拟[J/OL]. 煤炭学报, 1-12[2025-02-17]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2023.0590>.
ZHANG Jiangshi, JIA Hongfu, REN Xiaofeng, et al. Effect of $C_{12}H_{25}$ -(HG) hydrophilic group on the wetting of anthracite: experimental and molecular simulation[J/OL]. Journal of China Coal Society, 1-12[2025-02-17]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2023.0590>.
- [18] 岳基伟, 王辰, 石必明, 等. 瓦斯氛围下煤-水界面润湿特性及其影

- 响机制[J]. 煤炭学报, 2024, 49(10): 4325–4335.
- YUE Jiwei, WANG Chen, SHI Biming, et al. Wetting characteristics of coal and water interface under gas atmosphere and its influencing mechanism[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(10): 4325–4335.
- [19] FORDHAM S. On the calculation of surface tension from measurements of pendant drops[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1948, 194(1036): 1–16.
- [20] 朱定一, 张远超, 戴品强, 等. 润湿性表征体系及液固界面张力计算的新方法(Ⅱ)[J]. 科学技术与工程, 2007, 7(13): 3063–3069.
- ZHU Dingyi, ZHANG Yuanchao, DAI Pinqiang, et al. Novel characterization of wetting properties and the calculation of liquid-solid interface tension(Ⅱ)[J]. Science Technology and Engineering, 2007, 7(13): 3063–3069.
- [21] BAI Y, ZHANG T L, LIN H F, et al. Molecular simulation of the effect of anionic surfactant on methane diffusion in coal[J]. Energy, 2024, 295: 131018.
- [22] 陈芳, 任圆圆, 何磊, 等. PYX 基高聚物粘结炸药界面相互作用及力学性能的分子动力学模拟[J]. 原子与分子物理学报, 2022, 39(5): 167–172.
- CHEN Fang, REN Yuanyuan, HE Lei, et al. Molecular dynamics simulation of interface interaction and mechanical properties of PYX-based polymer bonded explosives (PBX)[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2022, 39(5): 167–172.