



移动扫码阅读

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.

## SDS/SDBS 对无烟煤润湿性影响的分子动力学模拟

陈炫来<sup>1</sup>, 严国超<sup>1</sup>, 阳湘琳<sup>2</sup>, 冯志忠<sup>1</sup>, 魏 帅<sup>3</sup>, 耿 楠<sup>4</sup>

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 湖南人文科技学院 材料与环工工程学院, 湖南 娄底 417000;  
3. 中国煤炭科工集团 太原研究院有限公司, 山西 太原 030006; 4. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

**摘要:** 为了探究阴离子表面活性剂在煤矿除尘中的微观作用机理, 采用分子动力学模拟方法, 选取 2 种常用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), 研究其对无烟煤润湿性的影响。计算了表面活性剂-无烟煤吸附体系的表面粗糙度和相互作用能, 分析了水-表面活性剂-无烟煤体系的相对浓度分布、径向分布函数 (RDF) 等系列性质, 深入探讨无烟煤润湿性改变的微观原因。结果表明: 阴离子表面活性剂在无烟煤上的吸附有 2 种方式, 头基团朝向无烟煤表面的吸附与朝向液相的吸附; 这种吸附是物理吸附, 且范德华相互作用在吸附过程中起主导作用; SDBS 中苯环的存在导致其更紧密的吸附在无烟煤表面, 吸附构型更稳定。RDF 与配位数结果进一步表明, 在无烟煤表面酮基附近 SDS 与 SDBS 疏水能力相近; 在羟基附近 SDBS 疏水能力强于 SDS, 这是 SDBS 吸附后无烟煤疏水性更强、润湿性改变程度更大的主要原因; 苯环在无烟煤润湿性改变中起重要作用。这为煤矿除尘中表面活性剂的选取, 提供了一定的依据, 丰富和发展了无烟煤润湿性基础理论。对这 2 种阴离子表面活性剂的吸附行为和润湿性变化的分子动力学模拟评价与已有试验数据吻合较好。

**关键词:** 无烟煤; 十二烷基硫酸钠; 十二烷基苯磺酸钠; 分子动力学; 润湿性

**中图分类号:** TD714      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-2336(2022)12-0185-09

### Molecular dynamics simulation of the effect of SDS / SDBS on the wettability of anthracite

CHEN Xuanlai<sup>1</sup>, YAN Guochao<sup>1</sup>, YANG Xianglin<sup>2</sup>, FENG Zhizhong<sup>1</sup>, WEI Shuai<sup>3</sup>, GENG Nan<sup>4</sup>

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of materials and environmental engineering, Hunan University of Humanities and technology, Loudi 417000, China; 3. Taiyuan Research Institute Co., Ltd, China Coal Technology & Engineering Group, Taiyuan 030006, China; 4. College of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** In order to explore the microscopic mechanism of anionic surfactants in coal mine dust removal. Using molecular dynamics simulation methods, two commonly used anionic surfactants, sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS), were selected to study their effects on the wettability of anthracite. The surface roughness and interaction energy of the surfactant anthracite adsorption system were calculated. The relative concentration distribution and radial distribution function (RDF) of the water surfactant anthracite system were analyzed. The microscopic reasons for the wettability change of anthracite were discussed. The results show that there are two ways of adsorption of anionic surfactants on anthracite, the adsorption of the head group toward the surface of the anthracite and the adsorption toward the liquid phase; this adsorption is physical adsorption, and van der Waals interaction plays a leading role in the adsorption process; The presence of benzene ring in SDBS leads to tighter adsorption on the surface of anthracite, and the adsorption configuration is more stable. The results of RDF and coordination number further show that the hydrophobicity of SDS near the ketone group of anthracite is similar to that of SDBS; the hydrophobicity of SDBS near the hydroxyl group is stronger than that of SDS,

收稿日期: 2021-12-23      责任编辑: 常 琛      DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-0414

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51974195)

作者简介: 陈炫来(1995—), 男, 山西太谷人, 硕士。E-mail: cxlxl111@126.com

通讯作者: 严国超(1979—), 男, 山东泰安人, 副教授, 博士。E-mail: ygchao2000@163.com

which is the main reason for the stronger hydrophobicity and greater wettability change of anthracite after adsorption by SDBS; Benzene ring plays an important role in the change of wettability of anthracite. This provides a certain basis for the selection of surfactants in coal mine dust removal. The basic theory of wettability of anthracite has been enriched and developed. The molecular dynamics simulation evaluation of the adsorption behavior and wettability changes of these two anionic surfactants is in good agreement with the existing experimental data.

**Key words:** anthracite; sodium dodecyl sulfate (SDS); sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS); molecular dynamics; wettability

## 0 引言

矿井粉尘是指在煤矿开拓、掘进、回采和运输等生产过程中产生,能长时间悬浮在空气中的岩石、煤等细小颗粒。煤尘是煤矿生产的主要威胁。煤尘悬浮物大量存在于空气中或在道路上沉积,不仅降低了工作面的视野,而且污染了工作环境,如果长期暴露于可吸入煤尘中,还会导致尘肺病,严重威胁矿工的健康<sup>[1]</sup>。我国目前普遍采用煤层喷雾洒水来防治煤尘,这对煤矿生产和安全具有重要意义。然而,由于煤尘表面存在大量疏水基团,例如脂族烃和芳族烃<sup>[2]</sup>,单一依靠水来降尘,降尘效率较低<sup>[3]</sup>。

向水中添加表面活性剂能有效改变煤的润湿性<sup>[4]</sup>,CRAWFORD等<sup>[5]</sup>研究发现,表面活性剂主要通过影响煤表面的疏水性和亲水性来改变煤润湿性。MISHRA等<sup>[6]</sup>发现表面活性剂在煤表面的静电吸附降低了表面电荷,使煤表面变得疏水。由于固体表面的物理和化学性质不同,不同表面活性剂具有不同的润湿效果。大多数阳离子性表面活性剂是有机胺的衍生物,当溶液接触煤表面后,就会变成酸性,使表面活性剂产生有机胺沉淀,从而使溶液失去作用<sup>[7]</sup>。可见,阳离子表面活性剂不适用于煤层注水,阴离子表面活性剂被广泛用于相关的试验研究中,CHEN等<sup>[8]</sup>通过试验表明:阴离子表面活性剂可很大程度上提高煤的润湿性。笔者研究中选取了2种常用的阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)。

以上研究多从试验角度解释了表面活性剂对煤体润湿性的影响,所采用的分子动力学模拟方法能够从微观角度解释这一影响,并解释矿物表面分子吸附过程的结构、动力学和能量特性,试验方法无法得到上述信息。如ZHANG等<sup>[9]</sup>利用分子动力学模拟方法探究了不同表面活性剂对煤吸附的不同效果。PARRA等<sup>[10]</sup>通过分子动力学模拟评估了界面性质、离子表面活性剂的烃链的分子取向,分析了离子表面活性剂在空气-水界面的吸附。LIU等<sup>[11]</sup>用分子动力学模拟方法研究了阴离子型十二烷基硫酸钠(SDS)表面活性剂在真空-水界面上的表面覆盖率,

得出了其对聚集结构的影响。目前关于表面活性剂对煤润湿性改变的研究中,对无烟煤的报道很少。

为了探究煤矿除尘中阴离子表面活性剂与无烟煤表面的微观作用机理。选取晋城无烟煤作为研究对象,通过表面活性剂-无烟煤二元体系的MD模拟研究比较了SDS,SDBS对无烟煤表面的吸附。分析了吸附构型,计算了表面粗糙度和相互作用能来说明吸附特性。构建了水-表面活性剂-无烟煤三元体系,通过分析相对浓度分布、径向分布函数从官能团角度解释了SDS与SDBS对无烟煤润湿性改变能力不同的原因。所得结果有助于提高晋城无烟煤的润湿性。同时也为研究新型表面活性剂提供了技术思路,对预防矿山粉尘具有重要的应用价值。

## 1 试验与仿真

### 1.1 材料

选取头基相同但疏水碳链不同的2种阴离子表面活性剂,其结构如图1所示。选择这2种阴离子表面活性剂是因为已经通过试验研究了它们的性质及其在无烟煤表面的吸附特性<sup>[12-13]</sup>。

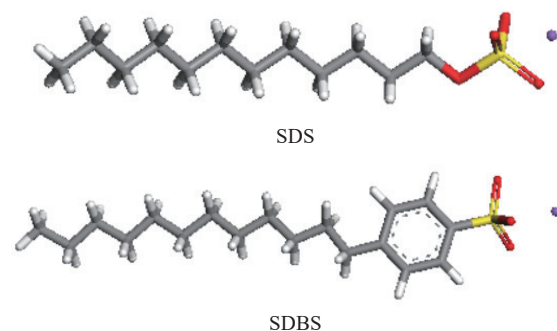


图1 所选阴离子表面活性剂的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the selected anionic surfactant

### 1.2 试验步骤

试验包括表面活性剂吸附、改进沉降法、接触角测定法。试验结果表明SDBS对无烟煤润湿性影响大于SDS。这些过程的详细步骤已在其他文献中报道<sup>[13]</sup>。在此,本研究不再重复。

### 1.3 计算机仿真细节

如图2a所示,选用本团队先前提出的晋城无烟

煤分子结构构建煤模型<sup>[12]</sup>, 可以看到晋城无烟煤中有 2 种含氧官能团, 分别是连接在普通六元环上的酮基, 和连接在苯环上的羟基。将 30 个优化后煤分子 (比例 1:1) 通过 Materials Studio 8.0 的 Amorphous Cell 模块中的 Construction 随机堆积在立方晶胞  $3.2 \text{ nm} \times 3.2 \text{ nm} \times 3.2 \text{ nm}$  ( $X Y Z$ ) 中, 得到低密度三维结构模型。利用 NVT 系综退火<sup>[14]</sup>, NPT 系综进行 300 ps 分子动力学模拟, 连续调整晶胞结构, 使煤分子的密度达到平衡, 使煤分子的密度达到平衡, 如图 3 所示。获得的晋城无烟煤最终三维结构模型如图 2b 所示。无烟煤模型最终密度为  $1.22 \text{ g/cm}^3$ , 这个密度是煤的分子量除以晶胞的体积得到的, 但是

煤表面存在很多不同大小的孔洞 (图 2b 中蓝色部分)。实际上, 在煤密度的测量中, 为获得煤的真实密度, 通常使用氦气作为检测气体, 以去除煤中的孔洞。利用 Material Studios 软件中的 Atom Volumes & Surfaces 计算了晋城无烟煤的模拟氦气密度, 氦气作为探测气体, 动态半径为  $0.129 \text{ nm}$ <sup>[15]</sup>。通过试验测得的晋城无烟煤的密度为  $1.43 \text{ g/cm}^3$ <sup>[16]</sup>。无烟煤模型的模拟氦密度为  $1.41 \text{ g/cm}^3$ , 接近于  $1.43 \text{ g/cm}^3$  的实测密度。考虑到煤的实测密度可能还包含有其他杂质或矿物质 (煤矸石, 粉煤灰等), 而理论模型只考虑煤的结构本身。认为构建的煤模型是比较合理的, 可用于进一步研究与表面活性剂的吸附行为。

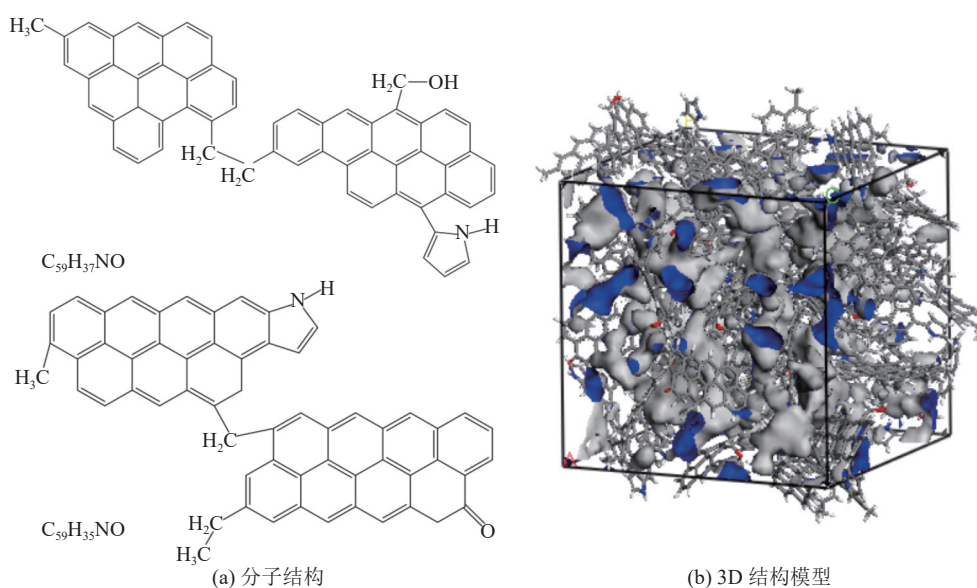


图 2 晋城无烟煤分子结构和 3D 结构模型

Fig.2 Molecular structure and 3D structure model of Jincheng Anthracite

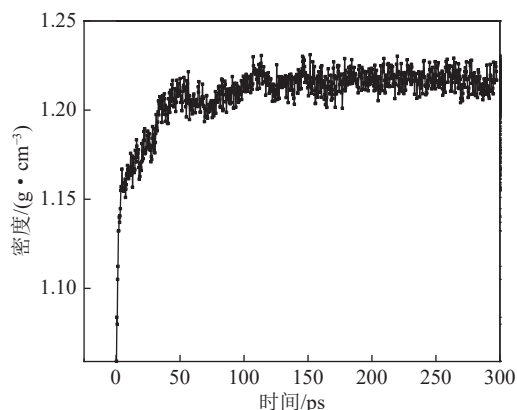


图 3 计算密度随时间的变化

Fig.3 Change of calculated density with time

表面活性剂层为含有 8 个表面活性剂离子的矩形晶胞, 晶胞尺寸与无烟煤表面模型相同。水晶胞由 2 000 个水分子组成。在 Materials Studio 的 For-

cite 模块中进行分子动力学模拟。选用聚合物一致力场 (PCFF) 描述分子间相互作用。在 MD 模拟之前, 先用最速下降算法 (Steepest descent) 将无烟煤表面模型、表面活性剂晶胞、水晶胞的能量降到平衡附近, 再用共轭梯度法 (Conjugate gradient) 将其能量将至最低。以充分消除原子间不利相互作用。

随后, 在正则系综 (NVT) 中对水-无烟煤、表面活性剂-无烟煤和水-表面活性剂-无烟煤体系进行分子动力学模拟。控温器选用 Nose<sup>[17]</sup>。温度设置为 298 K, 在步长为 1 fs 下进行 1 000 ps 模拟, 使得体系达到充分平衡状态。在所有 MD 模拟中, 计算长程静电相互作用采用 Ewald 算法, 精度为  $0.004 2 \text{ kJ/mol}$ , 计算范德华相互作用采用 Atom based 算法, 截止距离为 1.25 nm。以上模拟都是在具有周期性边界条件的晶胞中进行的。在每个模型表面加 11 nm

真空层,以消除镜面效应。将无烟煤表面模型的底部 2/3 约束固定,顶部 1/3 是自由的,在大量原子体系中,这种方法将大幅节省计算时间。根据 ZHANG 等<sup>[18]</sup>的研究,这种限制性方法对计算结果基本上没有影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂-无烟煤吸附体系

表面活性剂在无烟煤表面上的初始和最终吸附构型如图 4 所示,其中表面活性剂以线条模型显示。将表面活性剂晶胞放在煤模型表面时,表面活性剂-无烟煤体系在热力学上变得不稳定。在范德华相互作用和静电势的驱动下,表面活性剂扩散到煤模型表面,最后被吸附,1 000 ps 模拟后达到了新的热力学平衡状态。

#### 2.1.1 吸附构型

由图 5 可以直观看出,吸附完成后,表面活性剂分子弯曲并相互交织,在模型表面形成网状结构,具有阻止水与无烟煤之间相接触的功能。2 种表面活

性剂在无烟煤表面的聚集程度不同,SDBS 分子之间相互交织程度更高,聚集程度更密,在无烟煤表面形成更致密网状结构,使得其削弱水与无烟煤之间的相互作用能力更强。

#### 2.1.2 相互作用能

表面活性剂与煤吸附后的相互作用能,可以评估两者吸附强度。相互作用能越负代表放出能量越多,吸附后的结构越稳定<sup>[19]</sup>。应当指出,这里的相互作用能仅代表表面活性剂与无烟煤表面相互作用强度,它不等于热力学吸附能,相互作用能的大小也取决于模拟中使用的力场参数<sup>[20]</sup>,相互作用能由以下式(1)~式(3)计算得到:

$$E_V = E_{V_{total}} - E_{V_{coal}} - E_{V_{surf}} \quad (1)$$

$$E_L = E_{L_{total}} - E_{L_{coal}} - E_{L_{surf}} \quad (2)$$

$$E = E_V + E_L \quad (3)$$

其中, $E_V$ 为范德华相互作用能; $E_L$ 为静电相互作用能; $E$ 为总相互作用能; $E_{total}$ 为表面活性剂与无烟煤总能量; $E_{coal}$ 为无烟煤能量, $E_{surf}$ 为表面活性剂能量。用相同方法计算了非键能 $E_{non}$ 。

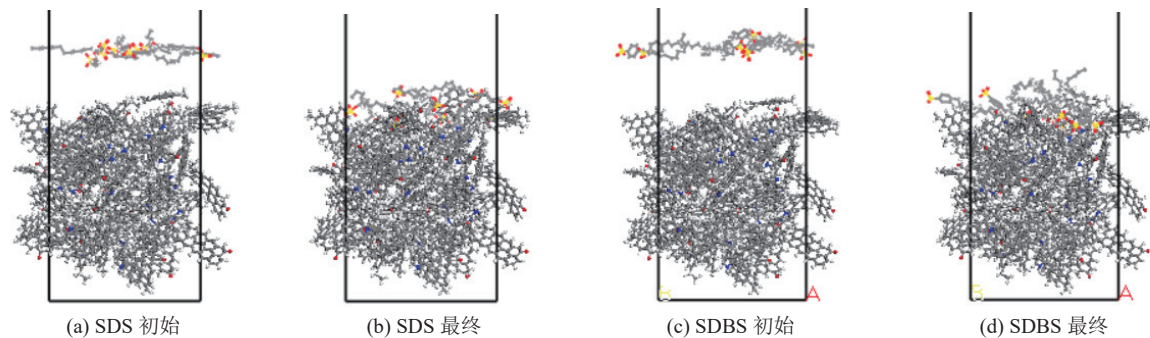


图 4 无烟煤体系的初始和最终吸附构型

Fig.4 Initial and final adsorption configurations of anthracite system

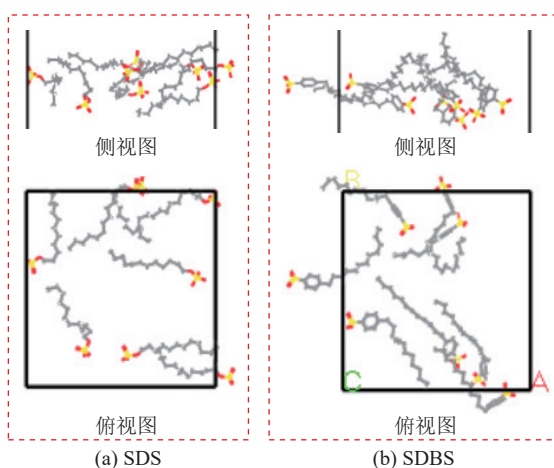


图 5 最终吸附构型的侧视图与俯视图

Fig.5 Side view and top view of final adsorption configurations

用 Perl 语言编程生成脚本,直接提取各种能量。能量结果见表 1,可以看到表面活性剂-无烟煤体系中的总相互作用能均等于非键能,这表明它们之间没有形成新的化学键,即无烟煤对阴离子表面活性剂的吸附是物理吸附,而不是化学吸附。

比较总相互作用能数据,SDBS-无烟煤体系的总相互作用能更低,表明两者吸附过程中放出的能量更多,吸附强度更高,形成的吸附体系更稳定,对润湿性改变程度更大。

还可以看到,范德华相互作用能远大于静电相互作用能,在无烟煤与表面活性剂吸附中起主导作用。这是因为,静电相互作用属于长程相互作用,作用范围有几纳米<sup>[21]</sup>,尽管模拟模型满足距离条件,但

表 1 表面活性剂与无烟煤之间相互作用能

Table 1 Interaction energy between surfactant and anthracite

体系	$E_v/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_L/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_{non}/(kJ \cdot mol^{-1})$
SDS-无烟煤	-707.3	-9.24	-716.5	-716.5
SDBS-无烟煤	-822.8	-12.18	-835.0	-835.0

由于无烟煤属于高阶煤,表面含氧官能团少,负电性小,所以无烟煤和表面活性剂分子中带不同电荷的原子数量较少,它们之间的电荷差很小<sup>[22]</sup>,因此带相反电荷的部分之间的静电吸引较弱,从而使得静电相互作用仅占总相互作用能的极小一部分。进一步的,SDS 的范德华相互作用能小于 SDBS,根据已有研究<sup>[23]</sup>,烷烃链越短,黏度就越低,从而分子间作用力越弱,在受到其他力的作用时更容易产生平移、旋转和变形等运动。SDBS 中苯环的存在相当于增加了烷烃链长度,烷烃链较短的 SDS 范德华作用较弱,且远离煤表面。可见 SDBS 中苯环的存在导致其与无烟煤表面范德华相互作用能大于 SDS,进而导致其吸附构型更稳定。

### 2.1.3 表面区域

试验和理论研究都表明,无烟煤表面布满了坑洞。表面区域的大小可以反映无烟煤表面的形态。采用半径 0.14 nm 的探针计算表面区域,此半径大致相当于水分子的尺寸,计算出的表面区域及相应的粗糙度列于表 2。粗糙度由下式得到:

$$C = \frac{S}{L} \quad (4)$$

式中,  $C$  为粗糙度;  $S$  为表面区域;  $L$  为晶胞投影面积。

晶胞投影面积为晶胞在  $XY$  平面上的投影面积。粗糙度值为 1 表示在原子水平上具有完美的光滑表面,而值大于 1 表示表面具有一定程度的褶皱。由表 2 可知,无烟煤表面粗糙度大于 1,表明表面粗糙、不平整,与真实无烟煤表面一致。SDS 与 SDBS 吸附无烟煤后,其表面区域、粗糙度均小于原无烟煤。这可能是由于吸附方式,根据相互作用能分析,SDS 和 SDBS 主要在范德华力作用下在无烟煤表面铺展。范德华力是一种弱相互作用,没有方向性。这允许 SDS 与 SDBS 分子吸附在无烟煤表面的不同位置。推断 SDS 和 SDBS 会优先吸附在无烟煤表面的空心位点上。这种吸附方式能够有效覆盖无烟煤表面存在的凹凸孔洞,从而导致吸附后表面较原煤平滑。SDBS 吸附后表面区域和粗糙度减小不如 SDS 显著。这是因为 SDBS 中苯环会与无烟煤中芳香结构通过  $\pi$  键相互作用,这

种相互作用对 SDBS 优先向空心孔洞的吸附产生一定程度的限制。

表 2 表面区域及粗糙度

Table 2 Surface area and roughness

体系	$S/nm^2$	$L/nm^2$	粗糙度
无烟煤	46.99	10.04	4.68
SDS-无烟煤	35.98	10.04	3.58
SDBS-无烟煤	38.38	10.04	3.82

## 2.2 水-表面活性剂-无烟煤体系

在改性煤上方添加由 2 000 个水分子构成的晶胞,构建水-表面活性剂-无烟煤体系。添加水晶胞后,体系在热力学上变得不稳定,在 1 000 ps 分子动力学模拟后,体系趋于稳定状态。水-表面活性剂-无烟煤体系的初始和平衡构型如图 6 所示,水-无烟煤体系也在 1 000 ps 分子动力学模拟后达到平衡。

比较初始和新的平衡状态,可以看出,添加水晶胞之后,表面活性剂改变了其构型,从而达到阻碍水与无烟煤之间的相互作用的效果。由于 SDS 的吸附强度较弱且吸附构型较松散,因此仍有一些水分子与改性煤接触。但是,在水-SDBS-无烟煤体系中,水分子与无烟煤接触很少。

### 2.2.1 相对浓度分布

沿  $Z$  轴相对浓度分布可以得到水-无烟煤和水-表面活性剂-无烟煤体系中各组分沿  $Z$  轴的相对浓度分布。分析不同体系中水和无烟煤重合区域大小,可以解释并比较表面活性剂的疏水效果。不同体系沿相对浓度分布如图 7 所示。

由图 7 可以看出无烟煤的相对浓度分布曲线基本上不受环境影响。由图 7a 可以看出无烟煤与水重叠范围较大,宽度约为 1.4 nm。这是由于无烟煤表面粗糙且与水分子之间存在较强吸附作用。由图 7b、图 7c 可以看出,加入表面活性剂后,无烟煤和水重叠范围都明显减小。水-SDS-无烟煤体系中水煤重叠宽度约为 0.9 nm,水-SDBS-无烟煤体系中约为 0.5 nm。说明表面活性剂的加入相当于在无烟煤表面加入“保护层”或水分子的“隔离层”<sup>[24]</sup>。“保护”或“隔离”作用使得水分子渗入无烟煤内部变得困难,

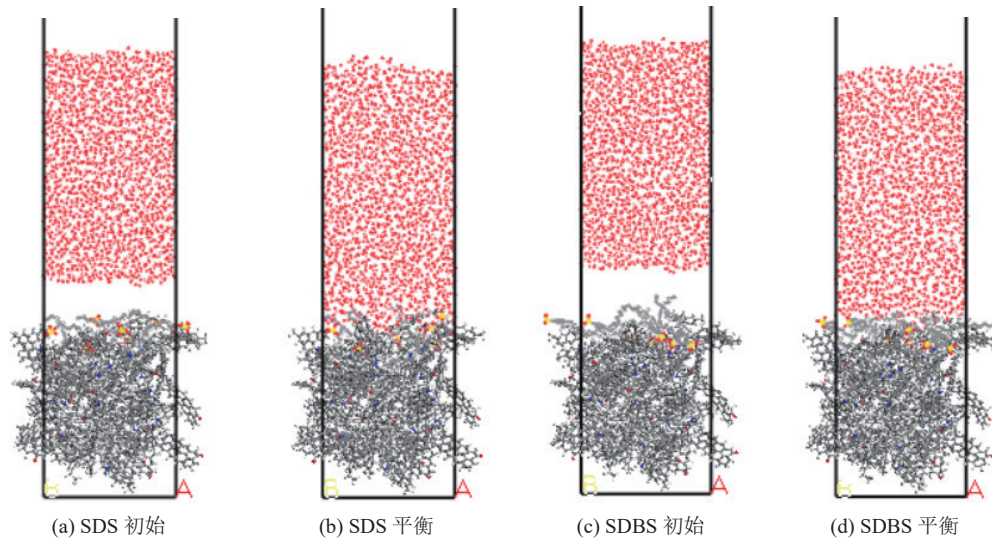


图6 水-SDS-无烟煤体系的初始和平衡构型

Fig.6 Initial and equilibrium configurations of water-SDS-anthracite system

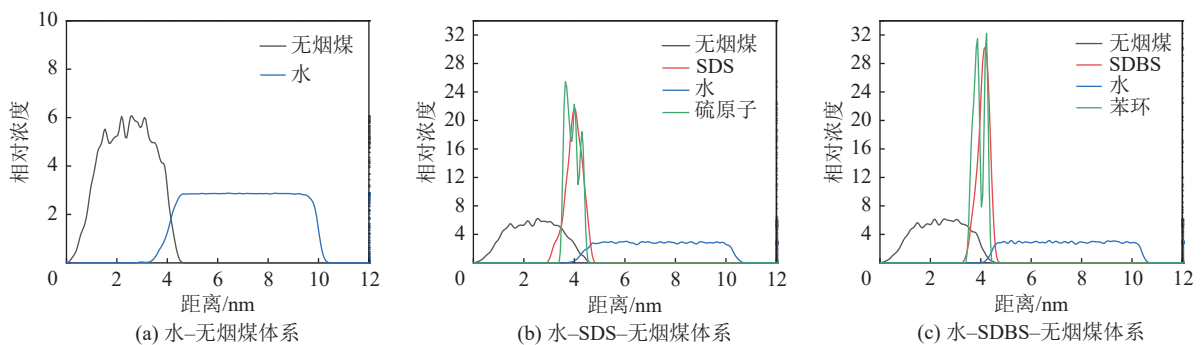


图7 不同体系沿Z轴相对浓度分布

Fig.7 Relative concentration distribution of different systems along z-axis

使得改性后的煤更加疏水,润湿性改变更大。进一步, SDBS 体系中水煤接触面积远小于 SDS 体系,说明 SDBS 改性后的煤疏水能力更强。

SDS 分布在 2.89~4.85 nm, 宽度约为 2 nm, SDBS 分布在 3.36~4.60 nm, 宽度约为 1.2 nm, 可见 SDS 分布较为松散, SDBS 构成的网状结构更加致密。这印证了表面活性剂-无烟煤吸附构型分析的结论。

可以看到 SDBS 中与极性头及相连的苯环在 3.87, 4.20 nm 处有两个峰。SDS 中 S 原子在 3.64, 4.00, 4.30 nm 处有 3 个峰, 第 2 第 3 个峰强度略低, 这种分布说明 SDS 分子与 SDBS 分子的极性基团可以向无烟煤表面定向或向外定向。也就是说, SDS 分子与 SDBS 分子在无烟煤表面的吸附有 2 种方式: 头基团朝向无烟煤表面的吸附, 或朝向液相的吸附<sup>[25]</sup>。

SDBS 中苯环分布范围完全被包含在无烟煤分布范围之内, 这印证了 HARRI<sup>[26]</sup> 的研究, 苯环结构

会与煤中芳香结构发生较强  $\pi$ - $\pi$  堆积作用, 这种作用使得 SDBS 形成的网状层更靠近煤表面。以上结论与下述 RDF 及配位数分析一致。

### 2.2.2 径向分布函数及配位数

原子间的径向分布函数 (RDF) 可以确定水分子在无烟煤含氧官能团上的聚集程度, 进而通过对配位数的计算, 分析表面活性剂加入后煤表面疏水性改变的微观原因。原子间径向分布函数形成的第 1 个峰的位置和高度分别表示水分子和煤表面官能团之间的相对位置和有序度<sup>[27]</sup>, 峰高而尖说明有序性强, 原子之间相互作用强。

$$g(r) = \frac{1}{4\pi\rho_B r^2} \frac{dN}{dr} \quad (5)$$

式中,  $\rho_B$  为粒子 B 的密度;  $r$  为粒子 B 到 A 之间的距离;  $dN$  为以 A 为参照粒子, 其范围  $r$  到  $r+dr$  区域内粒子 B 的平均数量<sup>[28]</sup>。

为确定 SDS, SDBS 改性后煤表面疏水性是否发

生变化, 计算了 3 种体系  $O_c$  (煤表面氧原子) 和  $O_w$  (水分子中氧原子) 之间的 RDF, 如图 8 所示。所得曲线差异很大, 表明表面活性剂的加入对煤表面的疏水性有显著影响。在水-煤和水-SDS-煤体系 RDF 中, 第 1 个峰出现在约 0.29 nm 处, 煤表面  $O_c$  原子和水中氢原子之间形成氢键, 强氢键将在  $O_c$  原子周围形成水壳层。水-SDS-煤体系峰值为 1.54, 远小于水-煤体系峰值的 2.77, 说明 SDS 的加入, 大幅削弱了煤表面氧原子和水分子间相互作用, 增强了煤的疏水性。在水-SDBS-煤体系 RDF 中没有观察到明显的峰, 说明本体系中  $O_c$  原子与  $O_w$  原子间相互作用强度较弱, 煤表面氧原子周围只有轻微水分子聚集。说明 SDBS 疏水能力更强, 改性后煤的润湿性改变程度更大。

为了进一步探讨 SDBS 疏水能力更强的原因, 计算了 3 种体系  $O_k$  (煤表面酮基中氧原子),  $O_H$  (煤表面羟基中的氧原子) 和  $O_w$  (水分子中氧原子) 之间的 RDF。

图 9a 为  $O_k$  原子和  $O_w$  原子的 RDF, 图 9b 为  $O_H$  原子和  $O_w$  原子间 RDF, 水-煤体系中,  $O_k$  与  $O_w$  第 1 个峰高度约 2.08,  $O_H$  和  $O_w$  第 1 个峰高度约 4.21, 说明水分子与羟基相互作用更强, 在羟基附近

聚集程度更高。由图 9a SDS 与 SDBS 加入后,  $O_k$  原子和  $O_w$  原子 RDF 曲线相似, 说明 2 者在酮基附近疏水能力相近, 对煤表面润湿性改变程度相近。由图 9b SDS 加入后, 第 1 个峰高而尖, 高度约为 3.20, SDBS 加入后, 第 1 个峰高约 1.87, 说明 SDBS 加入后  $O_H$  与  $O_w$  相互作用更弱, 水分子在羟基附近聚集度更低, 说明 SDBS 在羟基附近疏水能力强于 SDS。

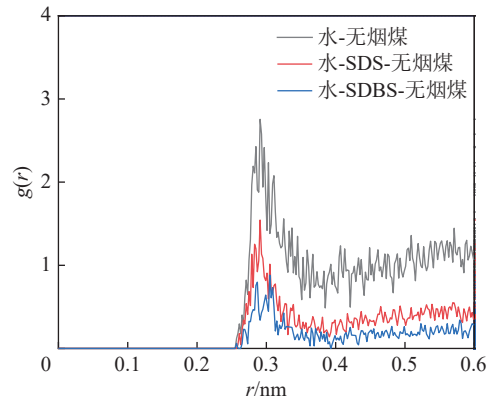


图 8  $O_c$  (无烟煤表面氧原子) 与  $O_w$  (水分子中氧原子) 之间径向分布函数

Fig.8 Radial distribution function between  $O_c$  (oxygen atom on anthracite surface) and  $O_w$  (oxygen atom in water molecule)

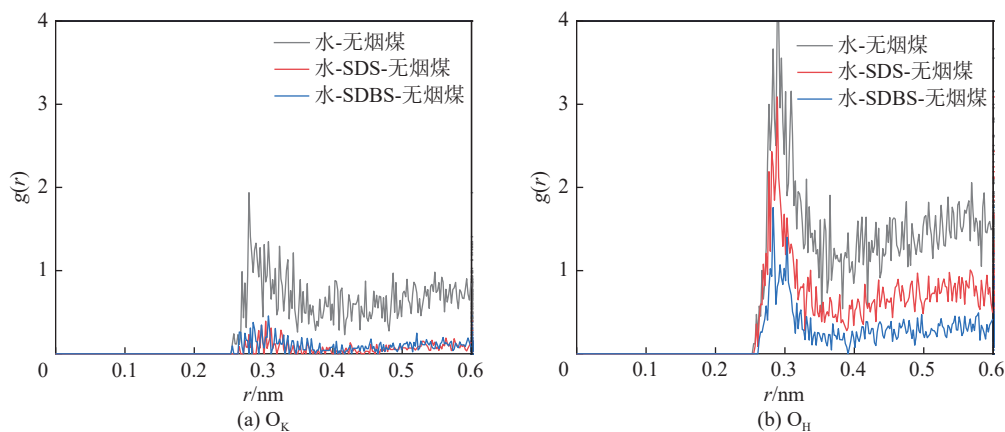


图 9  $O_k$  (煤表面酮基)、 $O_H$  (煤表面羟基) 与  $O_w$  之间径向分布函数

Fig.9 Radial distribution functions of  $O_k$  (coal surface ketone group),  $O_H$  (coal surface hydroxyl group) and  $O_w$

通常, A 原子周围 B 原子数目 (配位数) 是评估原子间相互作用强度的有效参数<sup>[29]</sup>。配位数越多, 原子间相互作用越强。在这里, 配位数通过以下公式计算:

$$dN = \frac{g(r)N4\pi r^2 dr}{V} \quad (6)$$

式中,  $N$  为 B 原子总数;  $V$  为周期性模型体积。计算结果见表 3。

表 3 不同官能团配位数

Table 3 Coordination numbers of different functional groups

体系	配位数		
	煤表面氧原子	酮基	羟基
水-无烟煤	1.609	0.949	2.280
水-SDS-无烟煤	0.704	0.117	1.290
水-SDBS-无烟煤	0.384	0.160	0.624

由配位数可以更直观得出 RDF 分析得到的结论,可以看到,煤表面氧原子配位数偏小为 1.609,这是由于无烟煤是高阶煤,含氧量低,导致含氧官能团周围水分子少。水-无烟煤体系中,羟基配位数 2.28 为酮基配位数 0.949 两倍以上,说明水分子与羟基间相互作用更强,在羟基附近聚集程度更高。

SDS 与 SDBS 改性后酮基配位数分别为 0.117 与 0.160,2 者相差不大。说明 2 者在酮基附近疏水能力相近。而羟基配位数为 1.290 与 0.624, SDBS 改性后羟基配位数不足 SDS 改性后配位数二分之一。可见 SDBS 在羟基附近疏水能力强于 SDS。

对以上径向分布函数分析和配位数计算,可以得出结论: SDS 与 SDBS 改性后煤疏水性增强,润湿性变好; 2 者在煤表面酮基附近疏水能力相近; SDBS 在羟基附近疏水能力强于 SDS,这是 SDBS 改性后煤润湿改变程度更大的原因。

进一步分析 SDBS 在羟基附近疏水能力强于 SDS 原因,根据 HARRI<sup>[28]</sup> 研究,苯环结构会与煤中芳香结构发生较强  $\pi-\pi$  堆积作用。煤表面羟基连接在芳香环上,而酮基连接在普通六元环上, SDBS 中苯环会与羟基所在芳香环产生这种  $\pi-\pi$  堆积,这种相互作用使得其在羟基附近疏水能力更强,对润湿性影响更大。可见,苯环在煤润湿性变化中起重要作用。

### 3 结 论

1) 通过分析表面活性剂-无烟煤体系相互作用能,发现 SDS 分子与 SDBS 分子在无烟煤表面的吸附有两种方式: 头基团朝向无烟煤表面的吸附与朝向液相的吸附。无烟煤对阴离子表面活性剂的吸附是物理吸附,而不是化学吸附; 范德华相互作用能在无烟煤与表面活性剂吸附中起主导作用; SDBS 中苯环的存在导致其与无烟煤表面范德华相互作用能大于 SDS,进而导致其吸附构型更稳定。

2) 通过对表面区域的计算和吸附构型的分析,发现改性后煤粗糙度变低, SDS 和 SDBS 会优先吸附在无烟煤表面的空心位点上; 且由于 SDBS 中苯环通过  $\pi$  键与煤中芳香结构相互作用,其向空心位点的优先吸附受到一定程度限制; SDBS 在煤表面构成的网状层更加致密。

3) 通过分析相对浓度分布,发现改性后无烟煤的疏水性变强,且 SDBS 改性后煤疏水性更强,对煤润湿性影响更大。通过径向分布函数分析和配位数计算,得出结论: 水分子与无烟煤表面羟基相互作用

更强,在羟基附近聚集程度更高; SDS 与 SDBS 在无烟煤表面酮基附近疏水能力相近; SDBS 改性后无烟煤润湿性改变程度更大的原因是其在无烟煤表面羟基附近疏水能力更强,这与苯环结构的存在有密切关系。

4) 在煤矿除尘中,加入 SDS 与 SDBS 后无烟煤表面更疏水,导致除尘效果不佳。但研究结果对开发新型表面活性剂,改善煤层注水效果,有效防治煤尘灾害,丰富和发展煤的润湿性基础理论具有重要的理论和实践意义。

### 参考文献(References):

- [1] 王亮,廖晓雪,查梦霞,等. 基于主成分分析法的松软煤体煤尘润湿特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(2): 104-109.  
WANG Liang, LIAO Xiaoxue, ZHA Mengxia, et al. Study on wetting characteristics of coal dust in soft coal based on principal component analysis[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(2): 104-109.
- [2] WANG K, MA X, JIANG S, 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.
- [3] 王杰,郑林江. 煤矿粉尘职业危害监测技术及其发展趋势[J]. 煤炭科学技术, 2017, 45(11): 119-125.  
WANG Jie, ZHENG Linjiang. Coal dust occupational hazard monitoring technology and its development trend[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(11): 119-125.
- [4] 程卫民,周刚,陈连军,等. 我国煤矿粉尘防治理论与技术20年研究进展及展望[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(2): 1-20.  
CHENG Weimin, ZHOU Gang, CHEN Lianjun, et al. The research progress and prospect of 20 years of coal dust prevention theory and technology in China[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(2): 1-20.
- [5] CRAWFORD R J, MAINWARING D E. The influence of surfactant adsorption on the surface characterisation of Australian coals[J]. Fuel, 2001, 80(3): 313-320.
- [6] MISHRA S K, PANDA D. Studies on the adsorption of Brij-35 and CTAB at the coal-water interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 283(2): 294-299.
- [7] MENG J, YIN F, LI S, 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.
- [8] CHEN Y, XU G, ALBIJANIC B. Evaluation of SDBS surfactant on coal wetting performance with static methods: Preliminary laboratory tests[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2017, 39(23): 2140-2150.
- [9] ZHANG H, XI P, ZHUO Q, et al. Construction of molecular model and adsorption of collectors on Bulianta coal[J]. Molecules, 2020, 25(17): 4030.



- [ 10 ] PARRA J G, IZA P, DOMINGUEZ H, *et al.* Effect of Triton X-100 surfactant on the interfacial activity of ionic surfactants SDS, CTAB and SDBS at the air/water interface: A study using molecular dynamic simulations[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 603: 125284.
- [ 11 ] LIU S, TUMMALA N R, STRIOLO A. C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> and SDS surfactants simulated at the vacuum-water interface[J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 5462-5474.
- [ 12 ] 魏 帅, 严国超, 张志强, 等. 晋城无烟煤的分子结构特征分析[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(2): 555-562.  
WEI Shuai, YAN Guochao, ZHANG Zhiqiang, *et al.* Molecular structure analysis of Jincheng anthracite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(2): 555-562.
- [ 13 ] 魏 帅. 晋城无烟煤分子结构研究及抑尘剂的研发[D]. 太原: 太原理工大学, 2018: 23-42.  
WEI Shuai. Study on molecular structure of Jincheng anthracite and development of dust suppressant [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018: 23-42
- [ 14 ] 张志军, 王 露, 李 浩. 煤分子结构模型构建及优化研究[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(2): 245-253.  
ZHANG Zhijun, WANG Lu, LI Hao. Construction and optimization of molecular structure model of coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(2): 245-253.
- [ 15 ] ZHENG M, LI X, LIU J, *et al.* Initial chemical reaction simulation of coal pyrolysis via ReaxFF molecular dynamics[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 2942-2951.
- [ 16 ] YAN G, REN G, BAI L, *et al.* Molecular model construction and evaluation of Jincheng anthracite[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(19): 10663-10670.
- [ 17 ] NOSÉ S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(1): 511-519.
- [ 18 ] ZHANG Z, WANG C, YAN K. Adsorption of collectors on model surface of Wiser bituminous coal: A molecular dynamics simulation study[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 79: 31-39.
- [ 19 ] LI J, HAN Y, QU G, *et al.* Molecular dynamics simulation of the aggregation behavior of N-DodecylN, N-Dimethyl-3-Ammonio-1-Propanesulfonate/sodium dodecyl benzene sulfonate surfactant mixed system at oil/water interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 531: 73-80.
- [ 20 ] RAI B, SATHISH P, TANWAR J, *et al.* A molecular dynamics study of the interaction of oleate and dodecylammonium chloride surfactants with complex aluminosilicate minerals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 362(2): 510-516.
- [ 21 ] LIU Q, YUAN S, YAN H, *et al.* Mechanism of oil detachment from a silica surface in aqueous surfactant solutions: molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical CHEMISTRY B*, 2012, 116(9): 2867-2875.
- [ 22 ] 王宝俊, 李 敏, 赵清艳, 等. 煤的表面电位与表面官能团间的关系[J]. *化工学报*, 2004(8): 1329-1334.  
WANG Baojun, LI Min, ZHAO Qingyan, *et al.* Relationship between surface potential and surface functional groups of coal[J]. *Acta Chemica Sinica*, 2004(8): 1329-1334.
- [ 23 ] 刘光启, 马连湘, 刘 杰. 化学化工物性数据手册(有机卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 91-135.  
LIU Guangqi, MA Lianxiang, LIU Jie. Data manual of chemical and physical properties(organic volume)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 91-135.
- [ 24 ] ZHANG L, LI B, XIA Y, *et al.* Wettability modification of Wender lignite by adsorption of dodecyl poly ethoxylated surfactants with different degree of ethoxylation: A molecular dynamics simulation study[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, 2017, 76: 106-117.
- [ 25 ] CHANG Z, CHEN X, PENG Y. The interaction between diesel and surfactant Triton X-100 and their adsorption on coal surfaces with different degrees of oxidation[J]. *Powder Technology*, 2019, 342: 840-847.
- [ 26 ] HARRIS G H, DIAO J, FUERSTENAU D W. Coal flotation with nonionic surfactants[J]. *Coal Preparation*, 1995, 16(3/4): 135-147.
- [ 27 ] YANG J S, YANG C L, WANG M S, *et al.* Crystallization of alkane melts induced by carbon nanotubes and graphene nanosheets: a molecular dynamics simulation study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(34): 15476-15482.
- [ 28 ] XU Y, LIU Y L, LIU G S. Molecular dynamics simulation of primary ammonium ions with different alkyl chains on the muscovite(001) surface[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 145: 48-56.
- [ 29 ] ROSEN M J, KUNJAPPU J T. Surfactants and interfacial phenomena[M]. John Wiley & Sons, 2012: 93-94