



移动扫码阅读

严敏, 岳敏, 林海飞, 等. 中低阶煤官能团对煤润湿性影响试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 103-113.

YAN Min, YUE Min, LIN Haifei, *et al.* Experimental study on the influence of middle and low rank coal functional groups on coal wettability[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 103-113.

## 中低阶煤官能团对煤润湿性影响试验研究

严敏<sup>1,2</sup>, 岳敏<sup>1,2</sup>, 林海飞<sup>1,2</sup>, 闫冬洁<sup>1,2</sup>, 魏嘉宁<sup>1,2</sup>, 秦雪燕<sup>1,2</sup>, 张瑾<sup>3</sup>

(1. 西安科技大学安全科学与工程学院, 陕西西安 710054; 2. 教育部西部矿井开采及灾害防治重点实验室, 陕西西安 710054; 3. 西安工程大学环境与化学工程学院, 陕西西安 710600)

**摘要:**煤层注水可有效抑制煤矿开采过程中瓦斯大量涌出, 其抑制效果主要取决于煤层的润湿特性。煤的化学结构是影响煤体润湿性的重要因素之一, 为研究中低阶煤体官能团与其润湿性之间关系, 对典型中低阶煤样进行煤质特征分析, 采用 Nicolet iN10 傅里叶变换显微红外光谱仪得到煤样官能团参数。以去离子水在煤表面固-液-气交界处接触角的大小来表征煤体润湿性强弱, 采用 JC2000D 接触角测量仪得到煤样接触角大小; Zeta 电位可反映煤样润湿性和煤表面官能团电离程度, 以此建立煤样亲水性官能团(羟基官能团、其他含氧官能团)与接触角、Zeta 电位的关系。试验结果表明: 随着煤变质程度增加, 煤样亲水性官能团强度逐渐减小, 中阶煤亲水性官能团峰高较低阶煤降低 0.13, 吸收峰面积减小 58.91; 亲水性官能团与煤样接触角为负相关关系, 即随着亲水性官能团吸收峰强度增大其接触角逐渐减小, 从中阶煤艾维尔沟煤样到低阶煤屯堡煤样, 接触角减小 8.27°; 亲水性官能团与煤样 Zeta 电位呈一阶指数衰减函数关系, 其相关系数高达 0.95 以上, 即随着亲水性官能团吸收峰面积增大其 Zeta 电位绝对值逐渐增大, 煤样表面负电性强, 煤体亲水性好。其中, 羟基官能团对煤润湿性影响较大, 自缔合羟基形成的氢键是主要影响煤体润湿的因素; 其他含氧官能团中的羧基、醚键等亲水性官能团在分子间作用力下与水分子结合, 表现出较强的活力, 提高了煤体亲水性。

**关键词:**中低阶煤; 分峰拟合; 润湿性; Zeta 电位; 接触角

**中图分类号:** TD712 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2023)05-0103-11

### Experimental study on the influence of middle and low rank coal functional groups on coal wettability

YAN Min<sup>1,2</sup>, YUE Min<sup>1,2</sup>, LIN Haifei<sup>1,2</sup>, YAN Dongjie<sup>1,2</sup>, WEI Jianing<sup>1,2</sup>, QIN Xueyan<sup>1,2</sup>, ZHANG Jin<sup>3</sup>

(1. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Key Laboratory of Western Mine Exploitation and Hazard Prevention, Ministry of Education, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710600, China)

**Abstract:** Coal seam water injection can effectively inhibit gas gushing in the process of coal mining, and its inhibition effect mainly depends on the wetting characteristics of coal seam. The chemical structure of coal is one of the important factors affecting the wettability of coal. In order to study the relationship between the functional groups of medium and low rank coal and its wettability, the coal quality characteristics of typical medium and low rank coal samples were analyzed, and the parameters of different coal samples were obtained by Nicolet iN10 Fourier Transform microscopic infrared spectrometer. In this paper, the size of the contact Angle of deionized water at the solid-liquid-gas junction on the coal surface is used to characterize the wettability of coal. JC2000D contact Angle measuring instrument is used to obtain the contact Angle of different coal samples. Zeta potential can reflect wettability and ionization degree of coal surface functional groups, so as to establish the relationship between hydrophilic functional groups (hydroxyl functional groups, other oxygen-contain-

收稿日期: 2022-05-05 责任编辑: 常琛 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-1097

基金项目: 陕西省教育厅青年创新团队建设科研计划资助项目(21JJP073); 陕西科学技术厅联合培育重点资助项目(2019JLP-02); 陕西省自然科学基金青年基金资助项目(2019JQ-546)

作者简介: 严敏(1983—), 女, 四川南充人, 副教授, 博士。E-mail: minyan1230@xust.edu.cn

通讯作者: 林海飞(1979—), 男, 山西大同人, 教授, 博士。E-mail: lhaifei@163.com

ing functional groups), contact Angle and Zeta potential of coal samples. The experimental results show that with the deepening of coal metamorphism, the strength of hydrophilic functional groups of coal samples decreases gradually, the peak height of hydrophilic functional groups of middle rank coal decreases by 0.13 compared with that of low rank coal, and the absorption peak area decreases by 58.91. The hydrophilic functional groups are negatively correlated with the contact Angle of coal samples, that is, the contact Angle decreases gradually with the increase of absorption peak intensity of hydrophilic functional groups, and the contact Angle decreases by  $8.27^\circ$  from middle rank coal samples to low rank coal samples. The relationship between hydrophilic functional groups and Zeta potential of coal samples shows a first-order exponential decay function, and the correlation coefficient is as high as 0.95. That is to say, the absolute value of Zeta potential increases gradually with the increase of absorption peak area of hydrophilic functional groups. The surface electronicity of coal samples is strong, and the hydrophilicity of coal is good. Among them, the hydroxyl functional group has a great influence on the wettability of coal, and the hydrogen bond formed by self-associating hydroxyl group is the main factor affecting the wettability of coal. Other oxygen-containing functional groups, such as carboxyl and ether bond hydrophilic functional groups, combine with water molecules under intermolecular force, showing strong vitality and improving the hydrophilicity of coal.

**Key words:** middle and low rank coal functional groups; split-peak fitting; wettability; Zeta potential; contact angle

## 0 引言

煤炭资源是我国主体消耗资源<sup>[1-2]</sup>,我国一半以上的煤矿在开采过程中受到瓦斯灾害困扰,煤层原始吸附解吸平衡状态在开采扰动下遭到破坏,致使瓦斯从煤层中大量涌出,造成工作面瓦斯超限。肖知国等<sup>[3-4]</sup>研究得出煤层注水可有效抑制瓦斯快速涌出、减少瓦斯解吸量。煤层注水抑制瓦斯解吸主要取决于煤层的润湿特性,影响煤层润湿特性的因素主要有煤本身物理化学性质和不同溶液2个方面<sup>[5-6]</sup>。陈跃等<sup>[7]</sup>研究孔隙结构、化学结构等因素对低阶煤不同宏观煤岩组分润湿性的影响。王亮等<sup>[8]</sup>采用主成分分析法,得到松软煤体润湿特性的主要控制因素。林海飞等<sup>[9-10]</sup>通过试验测定不同表面活性剂对煤体润湿性差异。NIU等<sup>[11]</sup>、李树刚等<sup>[12]</sup>通过分子动力学模拟方法,研究活性剂在煤分子上的吸附润湿性。LIU等<sup>[13]</sup>、XIE等<sup>[14]</sup>研究不同复合溶液对煤样润湿性差异与其对煤样中官能团含量影响。

众多学者借助红外光谱仪 (FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD) 等技术手段探究煤体表面微观结构与其润湿性关系<sup>[15-18]</sup>。程卫民等<sup>[19]</sup>利用 FTIR 和动态接触角滴液系统,建立煤尘润湿性与煤质参数、官能团间关系。文金浩等<sup>[20]</sup>研究煤尘润湿性与无机矿物的关系,得到煤尘亲水能力随煤中灰分增加而增强。XI X 等<sup>[21]</sup>、NI G 等<sup>[22]</sup>采用 SEM、XPS 等方法,研究离子液体对煤表面形貌、孔隙结构、化学结构和润湿性影响,得到经离子液体处理后,煤的表面形貌更加粗糙,孔隙和裂纹增多,蓄水能力增强,润湿效果好。

虽有众多针对煤润湿性与其孔隙结构、官能团等因素的研究,但是关于中低阶煤官能团与其润湿性关系研究仍有待进一步深入。拟选取新疆地区典型中低阶煤样,利用 JC2000D 接触角测量仪、JS94

H2 型微电泳仪和傅里叶红外光谱仪,测定煤样接触角、Zeta 电位和官能团等参数,通过分峰拟合得到煤样官能团吸收峰强度、面积等定量参数,揭示煤体官能团与其润湿性关系,获得不同官能团对煤体润湿性影响规律,以期为瓦斯抽采、瓦斯灾害防治提供一定理论依据。

## 1 试验方案及方法

为研究中低阶煤样官能团与其润湿性的关系,采用 Nicolet iN10 傅里叶变换显微红外光谱仪,结合分峰拟合技术分析煤样官能团种类、强度、面积等参数差异;以接触角大小表征煤体润湿性强弱,采用 JC2 000D 接触角测量仪,获得不同煤样的接触角;采用 JS94 H2 型微电泳仪测定煤样 Zeta 电位,Zeta 电位既可表征煤体表面润湿性又可表征煤表面官能团电离程度。

### 1.1 煤样的制备

试验选取新疆地区典型中低阶煤样,分别为硫磺沟、碱沟、艾维尔沟、屯堡及石梯子西沟,所有煤样均在新鲜暴露煤壁处采集,封存带回实验室。利用球磨机将煤体破碎,筛选 200 目(0.074 mm)以上煤样,作为试验煤样进行研究。依据国家标准 GB/T212—2008《煤的工业分析方法》进行工业分析和 GB/T31391—2015《煤的元素分析》对煤样进行元素分析,利用《煤的镜质体反射率显微镜测定方法》(GB/T6948—2008)测定煤的镜质组平均最大反射率,所得煤质参数结果见表 1。

不同煤种之间空气干燥基水分、灰分、挥发分及固定碳含量以及干燥无灰基中各元素含量均不相同,其互相之间与煤样变质程度均存在对应关系。镜质组反射率与煤的变质程度有较好的相关性,与内在联系,由表 1 可知所有煤样均为中低阶煤样,且所选煤

表 1 煤样煤质参数结果  
Table 1 Coal quality parameter results for coal samples

煤样编号	工业分析				元素分析				镜质组反射率 $R_{o,max}$ %
	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$O_{daf}$	
屯堡(TB)	3.70	7.00	40.40	53.38	71.620	3.819	1.547	23.014	0.45
硫磺沟(LHG)	1.24	3.10	30.28	64.18	76.730	3.140	1.500	18.63	0.84
碱沟(JG)	1.41	1.60	41.41	56.54	76.200	3.738	1.518	18.544	0.53
石梯子西沟(STZ)	1.82	6.90	42.02	56.59	76.690	3.230	1.727	18.353	0.63
艾维尔沟(AWE)	0.34	11.62	20.19	70.30	75.990	4.317	2.011	17.682	1.48

样变质程度为屯堡 < 碱沟 < 石梯子西沟 < 硫磺沟 < 艾维尔沟。

### 1.2 傅里叶红外光谱试验

采用 Nicolet iN10 傅里叶变换显微红外光谱仪, 测试范围  $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ , 分辨率  $4.0\ \text{cm}^{-1}$ , 采用空白 KBr 片进行背景采集, 样品扫描次数 32 次。煤粉和 KBr 粉末在  $100\ \text{°C}$  真空干燥箱中烘干 10 h 后取出, 煤粉和 KBr 按质量比 1 : 100 比例混合, 在玛瑙研钵中均匀研磨后放入压片机, 制成  $0.3 \sim 0.5\ \text{mm}$  压片, 置于红外光谱仪样品仓进行测试。

### 1.3 接触角试验

煤表面润湿性最直接的表征方法就是接触角, 接触角是指液滴接触固体表面, 在气、液、固三相交界处, 气-液界面和固-液界面之间的夹角<sup>[23]</sup>。试验选用成型煤粉法测量接触角, 筛选 200 目 ( $0.074\ \text{mm}$ ) 以下煤样, 干燥 6 h, 用加压成型模具在 150 kN 压力下压成直径为 13 mm, 厚度 2 mm 的圆柱体压片试件; 将煤压片置于 JC200D 接触角测定仪上, 去离子水作为润湿液, 利用  $\theta/2$  法计算接触角。各煤样测定 3 组, 取其平均值作为测定值。

### 1.4 Zeta 电位试验

Zeta 电位是煤表面润湿性的主要影响因素<sup>[24]</sup>。Zeta 电位是指剪切面的电位, 煤表面产生 Zeta 电位是因为煤粉分散在去离子水中形成胶体颗粒表面存在电荷, 从而吸引异性电荷。筛选 200 目 ( $0.074\ \text{mm}$ ) 以下煤粉, 将煤粉置于纯水中, 充分搅拌均匀, 静置 10 min, 取 0.5 mL 上清液注入试验样品杯, 正确插入电极, 利用 JS94 H2 型微电泳仪, 测定煤样 Zeta 电位。各煤样测定 3 组, 取其平均值作为测定值。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 红外光谱试验结果

图 1 为经基线校准、平滑处理后的煤样红外光谱图, 谱图可按官能团类别划分为 4 部分<sup>[25]</sup>, 分别为波数  $900 \sim 700\ \text{cm}^{-1}$  的芳香官能团, 波数  $1\ 800 \sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$

的其他含氧官能团, 波数  $3\ 000 \sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$  的脂肪官能团, 波数  $3\ 600 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  的羟基官能团。由图 1 可知, 5 种煤样红外光谱谱图吸收峰变化趋势基本相同, 煤样吸收峰主要集中在羟基和其他含氧官能团区域, 但不同煤样吸收峰强度有明显差异, 煤样吸光度不同, 说明这 5 种煤样含有的官能团基本相同, 但各官能团含量、峰高和面积不同。

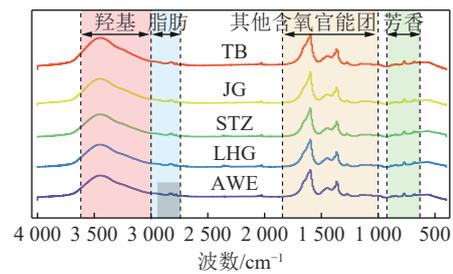


图 1 不同煤样红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of different coal samples

#### 2.1.1 羟基官能团

煤红外光谱中, 波数  $3\ 600 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  为羟基官能团吸收振动, 采用分峰拟合技术<sup>[26]</sup>, 在该区域范围内煤样拟合 5 ~ 6 个子峰, 其相关性系数均达到 99.99%。煤样羟基官能团分峰拟合结果如图 2 所示, 结合前人研究成果<sup>[27-28]</sup>, 各子峰分别为:  $3\ 516\ \text{cm}^{-1}$  附近的峰归因于羟基和  $\pi$  键 ( $\text{OH}-\pi$ ) 形成的氢键,  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  附近的峰归因于自由缔合羟基 ( $\text{OH}-\text{OH}$ ) 形成的氢键,  $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$  附近的峰归因于羟基和醚中的氧形成的氢键,  $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$  附近的峰归因于环状紧密缔合羟基形成的氢键,  $3\ 150\ \text{cm}^{-1}$  附近的峰归因于羟基和 N 原子 ( $\text{OH}-\text{N}$ ) 形成的氢键。

由图 2 知, 不同煤样在  $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰强度有明显差异, TB 煤样峰高为 0.44, JG 煤峰高为 0.36, STZ 煤峰高为 0.34, LHG 煤峰高为 0.31, AWE 煤峰高为 0.31, 从 TB 煤样到 AWE 煤峰高降低 0.13, 吸收峰强度下降 30%。可得随着煤变质程度加深, 羟基官能团吸收峰强度逐渐降低, 在煤变质过程中,

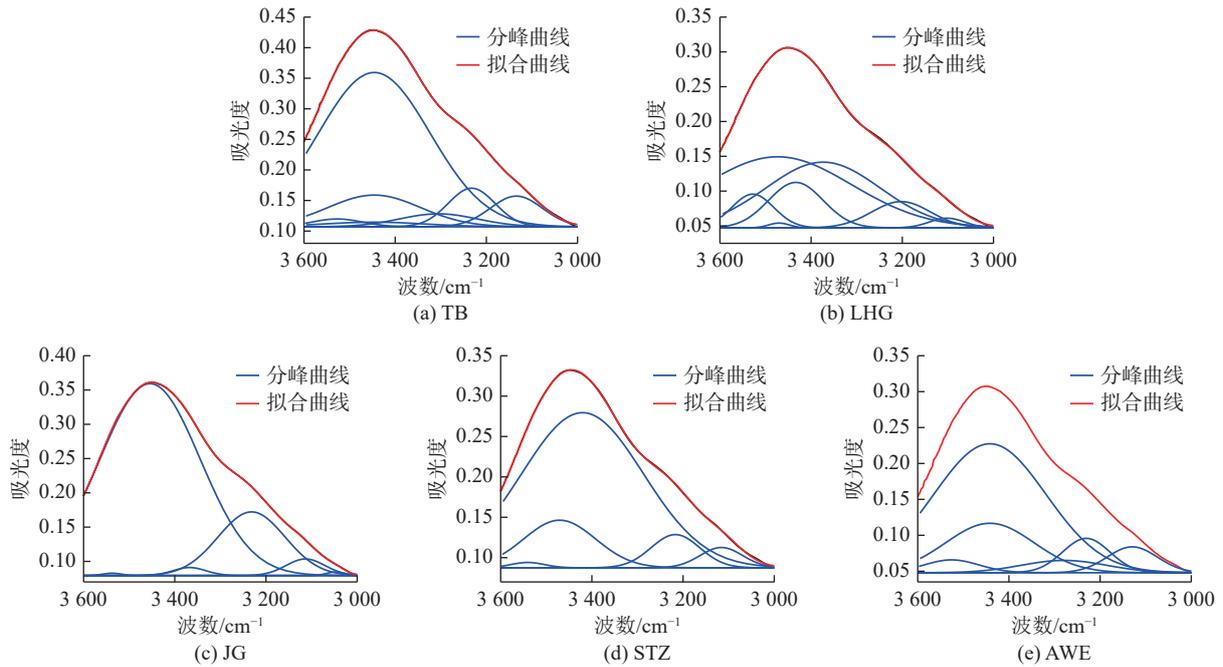


图2 煤样羟基官能团分峰拟合结果

Fig.2 Results of the hydroxyl functional group peak splitting fit for coal samples

羟基官能团含量不断减少。

通过分峰拟合技术,计算得到在羟基官能团区域各个子峰强度差异,图3为煤样各类型羟基形成氢键吸收峰面积,由图3可得,随煤样变质程度加深,羟基吸收峰面积逐步减少,在煤变质过程中,羟基官能团含量不断减少,羟基所形成氢键数目也随之减少,氢键作用逐步减弱,羟基形成氢键吸收峰面积逐渐减少。TB煤羟基官能团总吸收峰面积为108.14,AWE煤吸收峰面积下降至77.94,羟基吸收峰面积减少30.2,减少28%。图3可知,在各个煤样中自由缔合羟基(OH—OH)形成的氢键吸收峰面积最大,

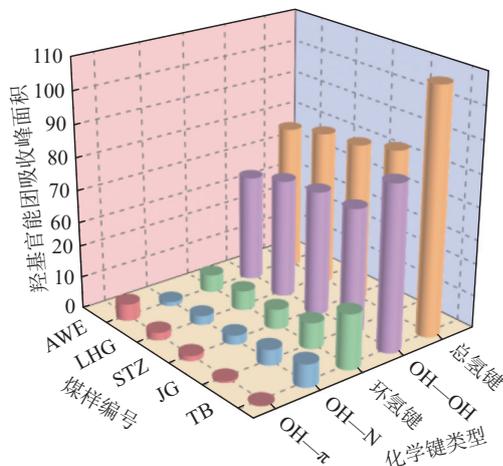


图3 煤样各类型羟基形成氢键吸收峰面积

Fig.3 Absorption peak areas for the formation of hydrogen bonds by type of hydroxyl groups in coal samples

羟基与 $\pi$ 键(OH— $\pi$ )形成氢键吸收峰面积最小。随着煤变质程度增加,自由缔合羟基(OH—OH)形成的氢键吸收峰面积整体逐渐减小,从TB煤样83.73减少到AWE煤样的65.84,环状缔合氢键吸收峰面积由TB煤样17.11减少至AWE煤样5.49,羟基和N原子(OH—N)形成的氢键吸收峰面积呈缓减小趋势,由TB煤样7.12减少到AWE煤样1.34,羟基和 $\pi$ 键(OH— $\pi$ )形成的氢键吸收峰面积则随着煤变质程度加深呈逐渐增加趋势,吸收峰面积由TB煤样0.18上升至AWE煤样5.27,OH— $\pi$ 吸收峰面积增加28%。随着煤变质程度加深,煤芳香化程度不断增加,羟基与芳环上 $\pi$ 电子云通过电荷转移方式发生的氢键作用增强,OH— $\pi$ 氢键数目增多,而OH—OH、环状缔合羟基等所形成的氢键作用减弱。

### 2.1.2 其他含氧官能团

煤红外光谱中,波数 $1800 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 为其他含氧官能团吸收伸缩振动,其分峰拟合结果如图4所示。此区域谱图较为复杂,拟合14~16子峰,其相关性系数均达到99.99%。结合前人研究成果<sup>[27-28]</sup>, $1700 \text{ cm}^{-1}$ 处子峰归因于羧基(COOH)伸缩振动; $1675 \text{ cm}^{-1}$ 处子峰归因于酮基中C=O伸缩振动; $1600 \text{ cm}^{-1}$ 子峰归因于芳香烃中C=C伸缩振动; $1560 \text{ cm}^{-1}$ 处子峰归因于芳香环中COO—振动; $1440 \text{ cm}^{-1}$ 处子峰归因于亚甲基(—CH<sub>2</sub>)、甲基(—CH<sub>3</sub>)振动; $1380 \text{ cm}^{-1}$ 处子峰归因于甲基(—CH<sub>3</sub>)对称变形振动;芳香醚,羟基苯、醚,仲醇、醚中

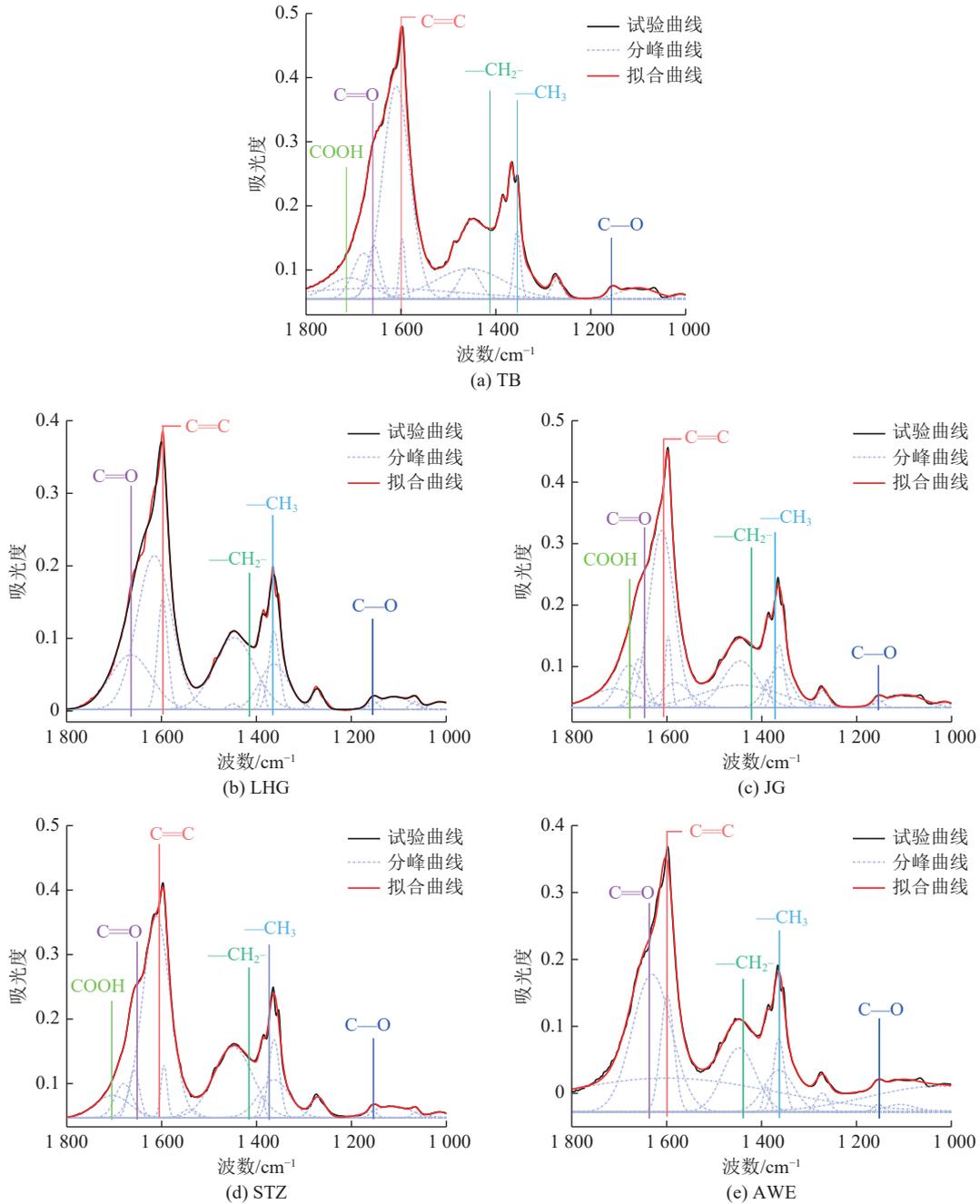


图 4 煤样其他含氧官能团分峰拟合结果

Fig.4 Results of peak fitting for other oxygen-containing functional groups in coal samples

C—O 的伸缩主要在  $1338 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  附近;  $1030 \text{ cm}^{-1}$  附近子峰归因于 Si—O 伸缩振动。

由图 4 得, 随着煤样变质程度加深, 其他含氧官能团吸收峰强度整体逐渐减小, 在波数  $1600 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰, 峰高由 TB 煤样 0.477, 降至 AWE 煤的 0.352, 吸收峰强度降低 26.2%。在煤变质过程中, O 元素会以某种方式从煤大分子上脱落下来, 含氧官能团数目逐渐减少, 羧基 (COOH) 等其他含氧官能团作用减弱。

图 5 为不同煤样中仲醇、醚中 C—O、羧基 (COOH) 和羰基 (C=O) 官能团吸收峰面积。由图 5

得, 随着煤变质程度加深, C=O 吸收峰面积呈现出先降低再升高, 随之又降低的转折变化, TB 煤吸收峰面积为 12.96, STZ 煤吸收峰面积降到 4.59, LHG 煤出现转折, 其吸收峰面积增大到 8.15, 到 AWE 煤吸收峰面积降至 0。C—O 吸收峰面积整体上表现为减少的趋势, 由 TB 煤吸收峰面积 18.22, 最后降至 AWE 煤 6.12, 吸收峰面积减少 66.4%。与 C=O, C—O 比较, COOH 吸收峰面积较小, 随着煤变质程度加深, COOH 子峰强度也逐渐减小, 吸收峰面积逐步减少, LHG 煤和 AWE 煤中 COOH 吸收峰面积为 0, LHG, AWE 煤中没有 COOH 存在, 这是因为 C, O

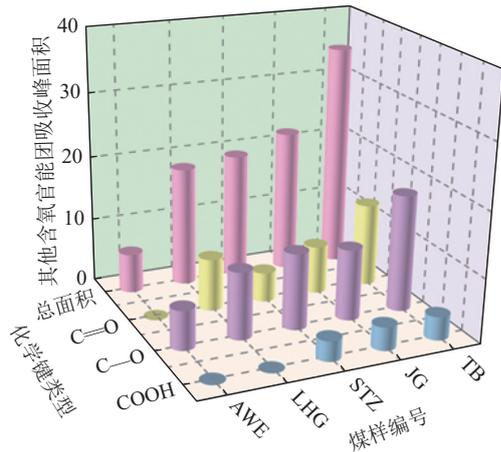


图5 其他含氧官能团吸收峰面积

Fig.5 Absorption peak areas of other oxygen-containing functional groups

元素以某种方式从煤大分子上脱落,部分氧原子与C结合,形成C—O官能团。以上其他含氧官能团吸收峰面积变化,说明煤变质过程中是一个脱氧过程。同时在煤变质过程中烷烃脱氢芳香结构化,提高煤分子芳香化程度和缩合度。

## 2.2 接触角试验结果

图6为去离子水滴落在煤样表面接触角试验结果。由图可知5种煤样中,TB煤样接触角最小,为 $74.64^\circ$ ,AWE煤样接触角最大,为 $82.91^\circ$ 。随着煤样变质程度增加,接触角逐渐变大,煤表面润湿性逐渐变差,疏水性逐渐增强,去离子水难以润湿煤。

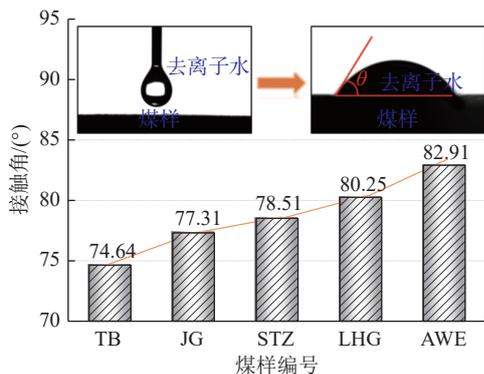
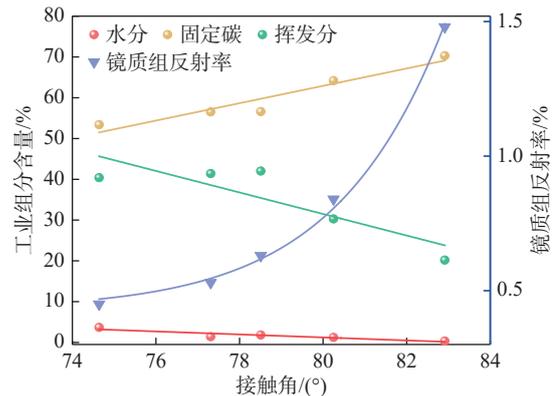


图6 不同煤样接触角

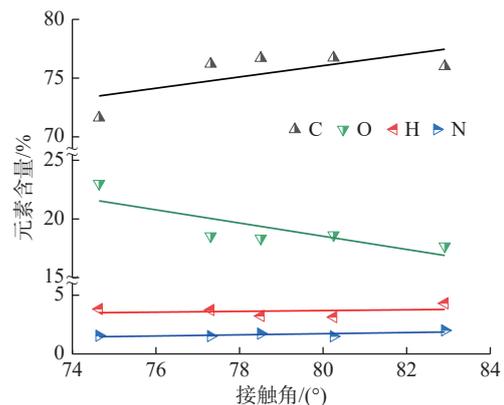
Fig.6 Contact angle for different coal samples

由接触角试验结果得煤样变质程度增加,接触角逐渐变大,现将煤样接触角与其煤质特征结合,建立煤样接触角与其工业组分、元素组成之间的关系,如图7所示。由图可知,煤样润湿性与其镜质体反射率密切相关,其相关系数为0.997,即随着煤样变质程度加深,其接触角逐渐增大,煤样润湿性变差;煤中水分和接触角成负相关,即随着煤中水分含量增加,其接触角逐渐减小,煤样润湿性变好;煤中灰

分与接触角的关系不明显,随采样地不同表现出差异;煤中固定碳和接触角成正相关,即随着固定碳含量增多,接触角逐渐增大,煤润湿性逐渐变差。煤中C、N、H元素含量与接触角成正相关,即随着煤中C、N、H元素含量的增加,接触角逐渐变大,煤样润湿性逐渐变差。由图7可知,煤中O元素含量与接触角成负相关,即随着煤O元素含量增加,接触角逐渐减小,煤体润湿性好,亲水性增强。



(a) 工业组分、镜质组反射率与煤样润湿性关系



(b) 化学元素与煤样润湿性关系

图7 煤质特征与润湿性关系

Fig.7 Coal quality characteristics in relation to wettability

## 2.3 Zeta 电位试验结果

图8为煤样Zeta电位试验结果。由图8可知,各煤样Zeta电位均为负值,说明煤粉颗粒在去离子水中表面带负电。这是因为煤粉表面含有羧基(COOH)、羟基(OH)等极性官能团,这些官能团在水中发生电离,使得煤表面表现出负电性,Zeta电位为负值。由图8知,TB煤样Zeta电位为 $-47.29$  mV,AWE煤样为 $-19.16$  mV,随着煤变质程度加深,Zeta电位绝对值逐渐减小,煤表面所带负电性逐渐减弱。

Zeta电位是煤表面润湿性的主要影响因素<sup>[29]</sup>。建立煤样Zeta电位与其接触角、镜质组反射率间关系如图9所示。由图9知,煤样Zeta电位与其表面润湿性密切相关,煤样Zeta电位与其接触角呈一次

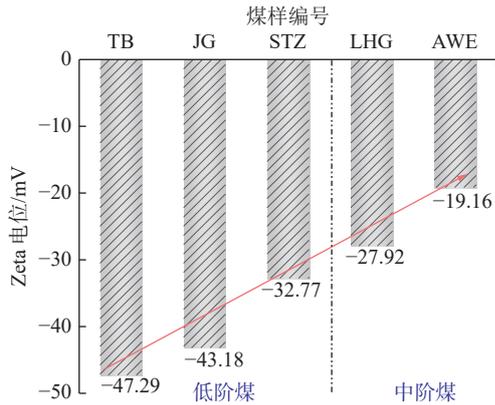


图 8 不同煤样 Zeta 电位  
Fig.8 Zeta potential of different coal samples

函数关系,其相关系数为 0.956,即 Zeta 电位绝对值逐渐增大,其接触角逐渐减小,煤表面负电性大,亲水性好;煤表面电性与其变质程度呈一阶指数增长函数关系,即随着煤样 Zeta 电位绝对值减小,煤样镜质组反射率逐渐增大,前文得煤样接触角与其镜质组反射率呈正相关,所以接触角逐渐增大,煤样润湿性变差。

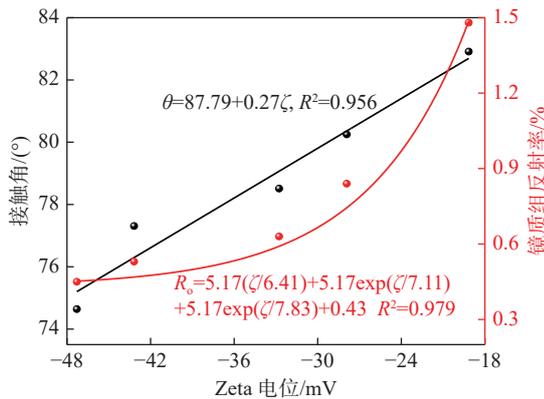


图 9 Zeta 电位与接触角、镜质组反射率关系  
Fig.9 Zeta potential versus contact angle, mirror group reflectance

### 3 煤样官能团与其润湿性关系分析

#### 3.1 羟基官能团与其润湿性关系

为研究煤样羟基官能团与其润湿性关系,以羟基官能团吸收峰面积表示其羟基强度大小,接触角大小表征煤样润湿性,Zeta 电位表示煤样表面润湿性和表面官能团电离情况。将羟基官能团、接触角和 Zeta 电位试验结果进行数据拟合,建立羟基官能团峰面积与接触角和 Zeta 电位关系,如图 10 所示。由图 10 可知,羟基官能团吸收峰面积与 Zeta 电位呈负相关,其相关系数为 0.958,即随着羟基官能团吸收峰面积增大,有更多羟基发生电离,使得煤表面带上较多负电荷,煤样 Zeta 电位绝对值增大,煤样润湿

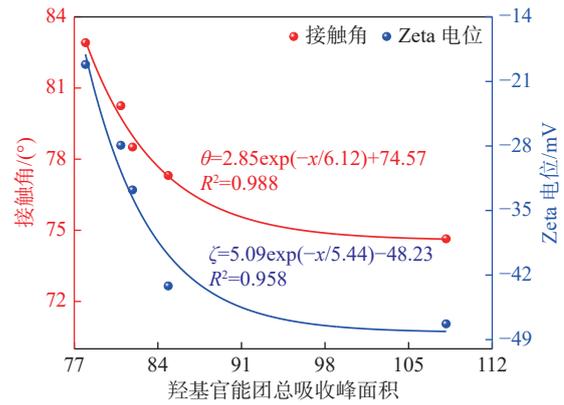


图 10 羟基官能团与接触角、Zeta 电位关系  
Fig.10 Hydroxyl functional groups in relation to contact angle and zeta potential

性越好。羟基官能团吸收峰面积与接触角呈一阶指数衰减函数关系,其相关系数为 0.988,即随着羟基官能团吸收峰面积增大,煤样接触角逐渐减小,润湿性逐渐变好。去离子水滴落在煤表面,煤表面羟基与水分子的氢以分子间氢键作用力结合,由于氢键作用使煤表现出较好的亲水特性。羟基是形成氢键的主要官能团,随着羟基官能团吸收峰面积增大,羟基官能团强度逐渐增大,所形成氢键数目也随之增多,煤表面亲水性也越好。

羟基是形成氢键的主要官能团,它与不同的受体可以形成不同类型的氢键<sup>[30]</sup>。煤中存在多种类型氢键,每种氢键对其润湿性有不同影响效果,将各类型氢键强度与接触角和 Zeta 电位试验结果进行数据拟合,如图 11 所示。由图 11 可知,自由缔合羟基(OH—OH)形成的氢键与接触角和 Zeta 电位均呈负相关关系,随着 OH—OH 面积增大,煤样接触角逐渐减小,Zeta 电位的绝对值逐渐增大,煤样亲水性好。自由缔合羟基(OH—OH)形成的氢键在各煤样中吸收峰面积均最大,约占煤样总氢键吸收峰面积的 84%。TB 煤 OH—OH 形成氢键吸收峰面积为 83.73,接触角为 74.64°,Zeta 电位 -47.29 mV,AWE 煤 OH—OH 形成氢键吸收峰面积仅为 65.84,接触角为 82.91°,Zeta 电位为 -19.16 mV,由此可得 OH—OH 形成的氢键对煤样润湿性起主要影响,即煤样中 OH—OH 形成的氢键吸收峰面积越大,吸收峰强度越强,接触角越小,Zeta 电位绝对值越大,煤样亲水性越好。由图 11 可知,羟基和π键(OH—π)形成的氢键与接触角和 Zeta 电位呈正相关关系,随着煤样中 OH—π键形成的氢键吸收峰面积增加,其接触角不断增大,Zeta 电位绝对值逐渐减小,煤样的亲水性减弱。接触角最小的 TB 煤,OH—π氢键吸收峰面积仅为 0.18,AWE 煤 OH—π氢键吸收峰面积高达 5.27,约为 TB

煤样的 29 倍, AWE 煤接触角增长了 8.27°, Zeta 电位绝对值增加 28.13 mV, 煤样表面所带负电性减小, 由此得 OH— $\pi$  氢键对煤样表面润湿性影响较小, OH— $\pi$  氢键吸收峰强度增大对煤亲水性没有提升, 以上可由图 14 表现。

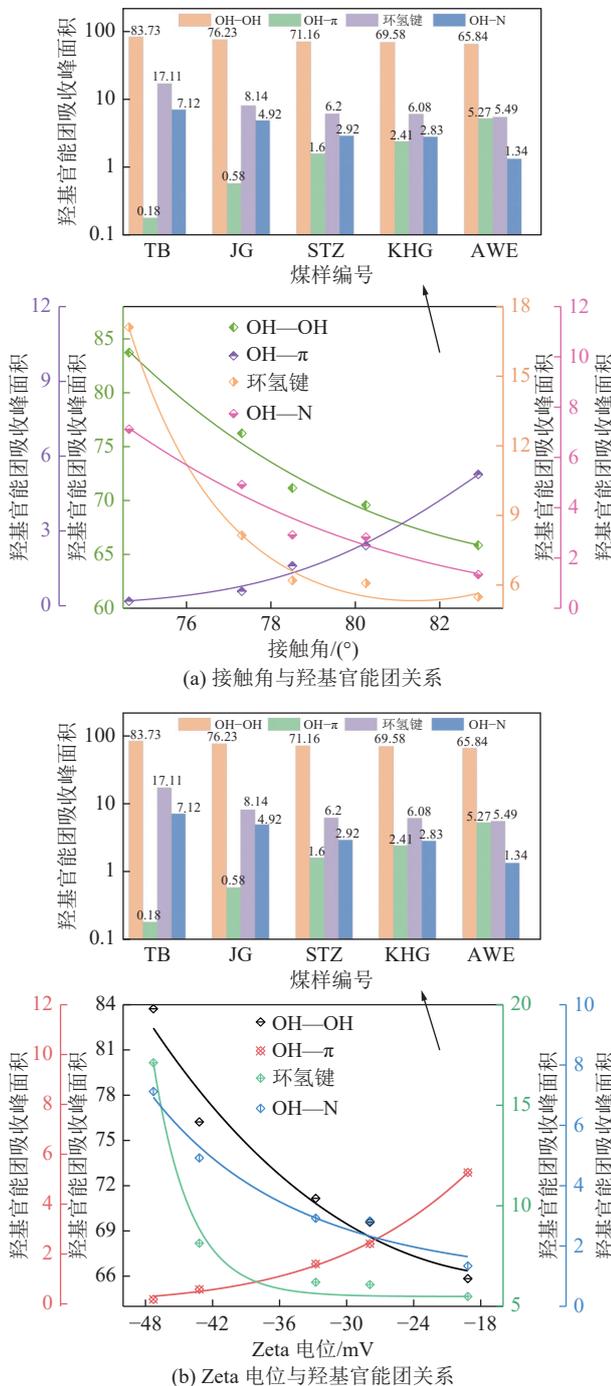


图 11 接触角、Zeta 电位与羟基官能团关系

Fig.11 Contact angle, zeta potential and hydroxyl functional group relationships

### 3.2 其他含氧官能团与其润湿性关系

为研究煤样其他含氧官能团与其润湿性关系, 以其他含氧官能团吸收峰面积表示其含氧官能团强

度大小, 接触角大小表征煤样润湿性, Zeta 电位表示煤样表面润湿性和表面官能团电离情况。将其他含氧官能团、接触角和 Zeta 电位试验结果进行数据拟合, 建立其他含氧官能团峰面积与接触角和 Zeta 电位关系, 如图 12 所示。由图可知, 其他含氧官能团吸收峰面积与接触角呈一阶指数衰减函数关系, 其相关系数为 0.947, 即随着其他含氧官能团吸收峰面积增大, 煤样接触角逐渐减小, 润湿性逐渐变好。去离子水滴落在煤表面, 煤表面羧基与水分子形成氢键, 氢键存在使煤表现出较好的亲水特性。其他含氧官能团吸收峰面积与 Zeta 电位呈负相关, 其相关系数为 0.995, 即随着其他含氧官能团吸收峰面积的增大, 煤表面带上较多的负电荷, 煤样 Zeta 电位绝对值逐渐变大。这是因为煤样表面含有羧基、羰基、羟基等官能团, 这些官能团在去离子水中发生电离, 从而使得煤粉带上负电。随着含氧官能团含量增多, 越来越多的羧基、羰基等官能团发生电离, 使得煤粉表面显负电性, 可得煤的 Zeta 电位绝对值越大, 煤亲水性越好。

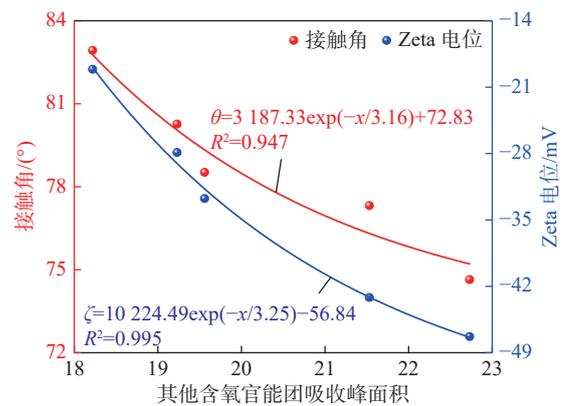


图 12 其他含氧官能团与接触角、Zeta 电位关系

Fig.12 Other oxygen-containing functional groups in relation to contact angle and zeta potential

图 13 为煤中羧基 (COOH)、仲醇、醚中 C—O 和羰基 (C=O) 吸收峰面积与接触角、Zeta 电位变化关系。由图 13 可知, COOH, C—O 和 C=O 都与表征煤样润湿性的接触角、Zeta 电位呈负相关关系, 随着这些官能团吸收峰面积和强度的增大, 接触角逐渐减小, Zeta 电位的绝对值逐渐增大, 煤样表现好的亲水性。羧基 (COOH) 在煤样含量相比其他含氧官能团相对较少, 甚至在 LHG, AWE 煤中没有羧基, 在 TB 煤中羧基吸收峰面积为 3.63, 接触角为 74.64°, Zeta 电位为 -47.29 mV, 而 LHG 煤羧基吸收峰面积为 0, 接触角为 80.25°, Zeta 电位为 -27.92 mV, 与 TB 煤相比接触角增长 7.5%, Zeta 电位绝对值降低

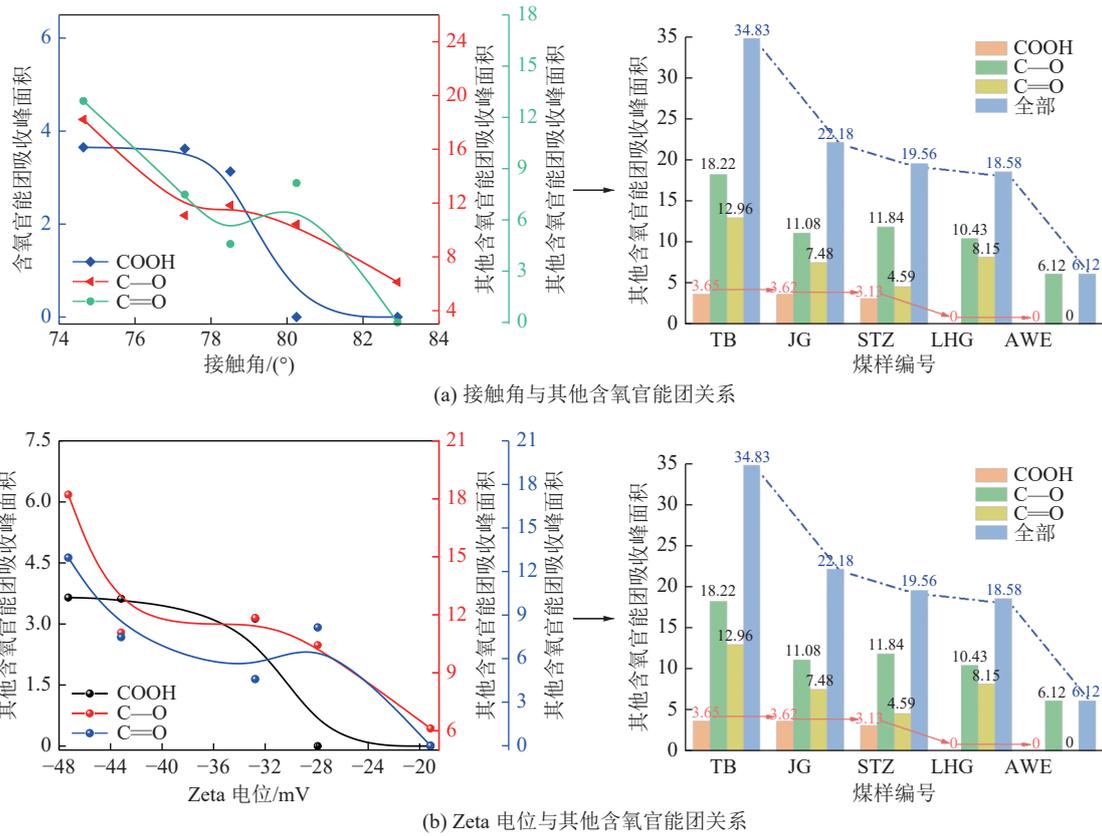


图 13 接触角、Zeta 电位与其他含氧官能团的关系

Fig.13 Relationship between contact angle, zeta potential and other oxygen-containing functional groups

41%，说明羧基含量对煤润湿性有较大影响。如图 14 所示，煤中羧基含量越多，煤润湿性越好，由于羧基

与水分子之间有氢键作用，氢键作用加强了煤的亲水性。

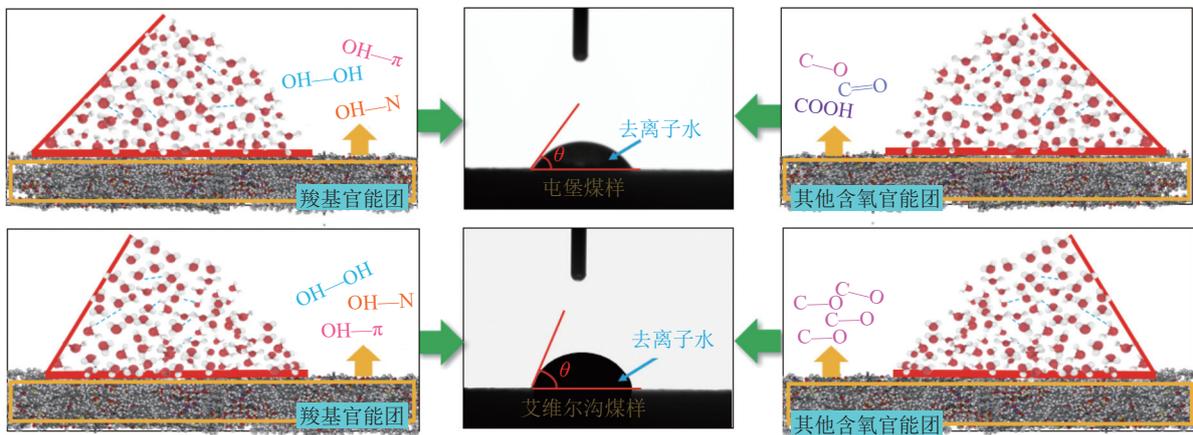


图 14 亲水性官能团对煤样润湿性影响示意

Fig.14 Schematic of the influence hydrophilic functional groups on the wettability of coal samples

#### 4 结 论

1) 随煤样变质程度加深其亲水性官能团(羟基和其他含氧官能团)强度逐渐减弱,低阶煤样 TB 煤峰高为 0.44,吸收峰面积为 142.97,中阶煤 AWE 煤峰高 0.31,吸收峰面积为 84.06,从低阶煤到中阶煤

峰高降低 30%,吸收峰面积减少 41.2%。

2) 亲水性官能团与煤样接触角、Zeta 电位呈负相关关系,其中羟基官能团的吸收峰面积远大于其他含氧官能团,羟基官能团强度对煤体润湿性起主要影响。

3) 在羟基官能团形成的各类氢键中,自缔合羟

基(OH-OH)形成的氢键是主要影响煤体润湿的因素,其强度随着煤变质程度加深而减小,其与水分子形成氢键的数目减少、作用减小,造成煤体润湿性减弱。

4)其他含氧官能团中,羧基(COOH)表现出较强的活力,其与水分子结合形成氢键,氢键作用强于分子间作用力,使得煤体亲水性提高。随着羟基官能团强度增加,接触角减小,Zeta电位绝对值增加,煤表面负电性强,煤体表现较好的亲水性。

#### 参考文献(References):

- [1] 李 孳,王建良,刘 睿,等.碳中和目标下天然气产业发展的多情景构想[J].*天然气工业*,2021,41(2):183-192.  
LI Nu, WANG Jianliang, LIU Rui, *et al.* A multi-case scenario for the development of natural gas industry under the carbon neutrality target[J]. *Natural Gas Industry*, 2021, 41(2): 183-192.
- [2] 刘 峰,曹文君,张建明,等.我国煤炭工业科技创新进展及“十四五”发展方向[J].*煤炭学报*,2021,46(1):1-15.  
LIU Feng, CAO Wenjun, ZHANG Jianming, *et al.* Journal of China Coal Society, 2021, 46(1): 1-15
- [3] 肖国知,王兆丰.煤层注水防治煤与瓦斯突出机理的研究现状与进展[J].*中国安全科学学报*,2009,19(10):150-158,179.  
XIAO Zhiguo, WANG Zhaofeng. Current status and progress of research on the mechanism of coal seam water injection to prevent coal and gas protrusion[J]. *Chinese Journal of Safety Science*, 2009, 19(10): 150-158, 179.
- [4] 赵 东,冯增朝,赵阳升.高压注水对煤体瓦斯解吸特性影响的试验研究[J].*岩石力学与工程学报*,2011,30(3):547-555.  
ZHAO Dong, FENG Zengzhao, ZHAO Yangsheng. Experimental study on the effect of high pressure water injection on the desorption characteristics of coal bodies[J]. *Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2011, 30(3): 547-555.
- [5] 杨 静,谭允祯,王振华,等.煤尘表面特性及润湿机理的研究[J].*煤炭学报*,2007,32(7):737-740.  
YANG Jing, TAN Yunzhen, WANG Zhenhua, *et al.* Study on the surface properties and wetting mechanism of coal dust[J]. *Journal of China Coal Society*, 2007, 32(7): 737-740.
- [6] 秦 桐,蒋曙光,张卫清.煤的润湿性研究进展[J].*煤矿安全*,2017,48(9):163-166.  
QIN Tong, JIANG Shuguang, ZHANG Weiqing. Research progress on the wettability of coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2017, 48(9): 163-166.
- [7] 陈 跃,马东民,夏玉成,等.低阶煤不同宏观煤岩组分润湿性及影响因素研究[J].*煤炭科学技术*,2019,47(9):97-104.  
CHEN Yue, MA Dongmin, XIA Yucheng, *et al.* Study on the wettability of different macroscopic kerogen components of low-rank coal and the influencing factors[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(9): 97-104.
- [8] 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 the wetting characteristics of coal dust in loose coal bodies based on principal component analysis[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(2): 104-109.
- [9] 林海飞,刘宝莉,严 敏,等.非阳离子表面活性剂对煤润湿性能影响的研究[J].*中国安全科学学报*,2018,28(5):123-128.  
LIN Haifei, LIU Baoli, YAN Min, *et al.* Study on the effect of non-cationic surfactants on the wetting performance of coal[J]. *Chinese Journal of Safety Science*, 2018, 28(5): 123-128.
- [10] 林海飞,田佳敏,刘 丹,等.SDBS与CaCl<sub>2</sub>复配液对煤体瓦斯解吸抑制效应研究[J].*中国安全科学学报*,2019,29(11):149-155.  
LIN Haifei, TIAN Jiamin, LIU Dan, *et al.* Study on the inhibitory effect of SDBS and CaCl<sub>2</sub> complex on gas desorption in coal bodies[J]. *Chinese Journal of Safety Science*, 2019, 29(11): 149-155.
- [11] NIU W, NIE W, YUAN M, *et al.* Study of the microscopic mechanism of lauryl glucoside wetting coal dust: environmental pollution prevention and control[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125223.
- [12] 李树刚,郭豆豆,白 杨,等.不同质量分数SDBS对煤体润湿性影响的分子模拟[J].*中国安全科学学报*,2020,30(3):21-27.  
LI Shugang, GUO Doudou, BAI Yang, *et al.* Molecular simulation of the effect of different mass fractions of SDBS on the wettability of coal bodies[J]. *Chinese Journal of Safety Science*, 2020, 30(3): 21-27.
- [13] LIU Z, ZHU M, YANG H, *et al.* Study on the Influence of New Compound Reagents on the Functional Groups and Wettability of Coal[J]. *Fuel*, 2021, 302: 121113.
- [14] XIE H, NI G, XIE J, *et al.* The Effect of SDS Synergistic Composite Acidification On the chemical Structure and Wetting Characteristics of Coal[J]. *Powder Technology*, 2020, 367: 253-265.
- [15] 唐一博,李云飞,薛 生,等.长期水浸对不同烟煤自燃参数与微观特性影响的实验研究[J].*煤炭学报*,2017,42(10):2642-2648.  
TANG Yibo, LI Yunfei, XUE Sheng, *et al.* Experimental investigation of long-term water immersion effect on spontaneous combustion parameters and microscopic characteristics of bituminous[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(10): 2642-2648.
- [16] 程卫民,薛 娇,周 刚,等.烟煤煤尘润湿性与无机矿物含量的关系研究[J].*中国矿业大学学报*,2016,45(3):462-468.  
CHENG Weimin, XUE Jiao, ZHOU Gang, *et al.* Study on the relationship between the wettability of bituminous coal dust and inorganic mineral content[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2016, 45(3): 462-468.
- [17] LI P, YANG Y, WANG M, *et al.* Study on the coal damage effects caused by the CO<sub>2</sub>: alkaline water two-phase displacing gas and wetting coal[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122305.
- [18] MAO Y, XIA W, PENG Y, *et al.* Wetting of coal pores characterized by LF-NMR and its relationship to flotation Recovery[J]. *Fuel*, 2020, 272: 117737.
- [19] 程卫民,薛 娇,周 刚,等.基于红外光谱的煤尘润湿性[J].*煤炭学报*,2014,39(11):2256-2262.  
CHENG Weimin, XUE Jiao, ZHOU Gang, *et al.* Wettability of coal dust based on infrared spectroscopy[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(11): 2256-2262.
- [20] 文金浩,薛 娇,张 磊,等.基于XRD分析长焰煤润湿性与其

- 灰分的关系[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(11): 83-86, 121.  
WEN Jinhao, XUE Jiao, ZHANG Lei, *et al.* Relationship between wettability of long flame coal and its ash content based on XRD analysis[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(11): 83-86, 121.
- [ 21 ] XI X, JIANG S, ZHANG W, *et al.* An Experimental study on the effect of ionic liquids on the structure and wetting characteristics of coal[J]. Fuel, 2019, 244: 176-183.
- [ 22 ] NI G, WANG H, NI B, *et al.* Research of Wetting Selectivity and Wetting Effect of Imidazole Ionic Liquids on Coal[J]. Fuel, 2021, 286: 119331.
- [ 23 ] 李娇阳, 李凯琦. 煤表面润湿性的影响因素[J]. 煤炭学报, 2016, 41(S2): 448-453.  
LI Jiaoyang, LI Kaiqi. Factors influencing the wettability of coal surface[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(S2): 448-453.
- [ 24 ] 侯鸣晓, 张晓雨, 康天合, 等. 电化学强化无烟煤吸水性的实验研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(8): 2940-2948.  
HOU Mingxiao, ZHANG Xiaoyu, KANG Tianhe, *et al.* Experimental study on the electrochemical enhancement of water absorption of anthracite coal[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(8): 2940-2948.
- [ 25 ] 于春梅, 张楠, 滕海鹏. FTIR和Raman技术在煤结构分析中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(7): 2050-2056.  
YU Chunmei, ZHANG Nan, TENG Haipeng. Study on the application of FTIR and Raman techniques in the structural analysis of coal[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(7): 2050-2056.
- [ 26 ] 郝盼云, 孟艳军, 曾凡桂, 等. 红外光谱定量研究不同煤阶煤的化学结构[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(3): 787-792.  
HAO Panyun, MENG Yanjun, ZENG Fangui, *et al.* Quantitative study of chemical structures of coals of different coal rank by infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(3): 787-792.
- [ 27 ] 曾凡桂, 谢克昌. 煤结构化学的理论体系与方法论[J]. 煤炭学报, 2004(4): 443-447.  
ZENG Fangui, XIE Kechang. Theoretical system and methodology of coal structural chemistry[J]. Journal of China Coal Society, 2004(4): 443-447.
- [ 28 ] 韩峰, 张衍国, 蒙爱红, 等. 云南褐煤结构的FTIR分析[J]. 煤炭学报, 2014, 39(11): 2293-2299.  
HAN Feng, ZHANG Yanguo, MENG Aijhong, *et al.* FTIR analysis of the structure of lignite in Yunnan[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(11): 2293-2299.
- [ 29 ] COLLINI H, LI S, JACKSON M D, *et al.* Zeta Potential in Intact Carbonates at Reservoir Conditions and Its Impact on Oil Recovery during Controlled Salinity Waterflooding[J]. Fuel, 2020, 266: 116927.
- [ 30 ] 谭波, 徐斌, 胡明明, 等. 不同变质程度煤在氧化过程中的表面官能团红外光谱定量分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(11): 2886-2895.  
TAN Bo, XU Bin, HU Mingming, *et al.* Quantitative analysis of surface functional group infrared spectra of coals with different degrees of metamorphism during oxidation[J]. Journal of Central South University(Natural Sciences Edition), 2019, 50(11): 2886-2895.