

活性纳米流体润湿煤体微观动力学机理研究

王一涵¹, 杨威^{1,2}, 刘统¹, 闫发志², 刘厅¹, 廖长霖¹, 林柏泉¹, 刘天宇¹

(¹ 中国矿业大学安全工程学院, 江苏 徐州 221116; ² 太原理工大学安全与应急管理工程学院 山西 太原 030024)

摘要: 表面活性剂修饰纳米颗粒提升煤层润湿性是优化注水抑尘效率的关键途径。针对SiO₂纳米流体在煤层复杂孔隙中易团聚失稳的瓶颈, 通过设计阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)修饰SiO₂纳米颗粒, 系统研究活性纳米溶液(SMS)对无烟煤强化润湿性微观作用机制。借助Zeta电位与表面张力测试优选0.1wt% SMS为最佳浓度, 其改性后煤样亲水性基团含量增加2.25倍、接触角降低至29°。分子模拟结果表明: SMS活性纳米溶液体系中煤-水相互作用能增强至-221.98 kJ/mol, 水分子扩散系数为0.206×10⁻⁵ cm²/s, 径向分布函数第一配位层峰值位移0.04 nm。SDBS疏水链通过范德华力锚定煤基质疏水位点, 亲水端与SiO₂表面羟基协同构建“煤-SiO₂-SDBS-H₂O”多级氢键网络, 氢键密度提升1.38倍, 有效降低溶液表面张力, 提升煤体亲水性。

关键词: 活性分子; 纳米流体; 煤体润湿; 动力学; 分子模拟

中图分类号: TD 714

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-17

Study on microscopic dynamic mechanism of coal wetting by active nanofluid

WANG Yihan¹, YANG Wei^{1,2}, LIU Tong¹, YAN Fazhi², LIU Ting¹, LIAO Changlin¹, LIN Baiquan¹, LIU Tianyu¹

(¹ School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China; ² College of Safety and Emergency Management Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Surfactant-modified nanoparticles effectively enhance coal seam wettability and water infusion dust suppression efficiency. To address the easy agglomeration and poor stability of SiO₂ nanofluids in complex coal pores, anionic surfactant SDBS was used to modify SiO₂ nanoparticles, and the microscopic mechanism of anthracite wettability improvement by SMS active nanosolution was systematically explored. Zeta potential and surface tension tests identified 0.1 wt% SMS as the optimal concentration. After modification, the hydrophilic group content of coal increased by 2.25 times, with the contact angle dropping to 29°. Molecular simulations show the coal-water interaction energy reaches -221.98 kJ/mol, the water diffusion coefficient is 0.206×10⁻⁵ cm²/s, and the first coordination layer peak of the radial distribution function shifts by 0.04 nm. SDBS hydrophobic chains anchor coal matrix hydrophobic sites via van der Waals forces, while hydrophilic groups combine with SiO₂ surface hydroxyls to form a "coal-SiO₂-SDBS-H₂O" multi-stage hydrogen bond network. The 1.38-fold rise in hydrogen bond density reduces solution surface tension and greatly improves coal hydrophilicity.

收稿日期: 2026-04-29 修回日期: 2026-05-25

通信作者: 杨威(1984-), 男, 博士, 教授, weiyang@cumt.edu.cn

第一作者: 王一涵(1993-), 女, 博士后, anxiaomiwyh@126.com

基金项目: 国家自然科学基金(52504272, 52274239); 博士后面后项目(2025M771802); 国家资助博士后人员计划C档资助(GZC20251244); 中央高校青年基金项目(JY250016); 江苏省杰青项目(BK20230046)

引用本文: 王一涵, 杨威, 刘统, 闫发志, 刘厅, 廖长霖, 林柏泉, 刘天宇. 活性纳米流体润湿煤体微观动力学机理研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-17

Citation: WANG Yihan, YANG Wei, LIU Tong, YAN Fazhi, LIU Ting, LIAO Changlin, LIN Baiquan, LIU Tianyu. Study on microscopic dynamic mechanism of coal wetting by active nanofluid[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-17

Keywords: active molecule; nanofluid; coal wetting; kinetics; molecular simulation

引 言

煤炭作为全球能源结构中的主体能源之一,具有不可替代的战略地位^[1-2]。随着开采深度持续增加,煤层普遍呈现“三高”(高地应力、高瓦斯压力、高吸附性)“一低”(低渗透性)的复杂地质特征,导致瓦斯突出危险性随着开采深度逐渐增加而增大^[3-4]。煤层注水技术作为防治煤与瓦斯突出的高效手段^[5],通过注水润湿煤体可有效降低瓦斯解吸速率与突出势能^[6],然而,深部煤层的高压低渗特性严重制约了煤体注水的效果,因此,调控煤层润湿性对深部矿井瓦斯灾害防控具有重要工程意义。

添加表面活性剂是提高水力化措施有效性的重要手段^[7]。近年来,研究学者围绕不同类型表面活性剂增强煤体润湿性方面开展了相关研究^[8-9]。Wang等^[10]通过红外光谱和接触角等测试,研究发现SDS溶液改性煤体过程中,煤体亲水性极性基团($-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$)显著增加,煤体接触角降低。Yan等^[11]结合分子动力学模拟和基础实验研究了APG-12溶剂对煤分子的润湿机理,发现APG-12溶剂改良了煤中疏水性基团,提高煤体润湿效果。Yang等^[12]利用结合液氮吸附和分子模拟方法研究发现AES活性剂溶液改善煤体微孔隙之间连通性,促进更多的水分子进入煤体深部孔隙,增强煤体亲水性。江丙友等^[13]通过混合整合剂和表面活性剂,开展煤体表面润湿性实验,研究发现添加活性剂煤样比纯水浸泡煤样亲水官能团占比提升9.08%,煤体润湿性能提升显著。李树刚等^[14]研究了磁化SDBS活性剂溶液活性及其对煤体润湿性影响,分析发现改性煤体润湿性参数(表面自由能、铺展系数、黏附功)均呈现增大趋势。现有研究表明,表面活性剂在增强煤体润湿性方面效果显著,但传统表面活性剂通常存在对温度和矿化度敏感,现场作用期短,应用效果弱以及环境污染等局限性^[15-17]。因此亟须一种润湿效率高、抗干扰性强、经济环保的新型润湿剂,能够有效改变固液界面张力、转换煤岩表面亲水状态、提高煤体润湿性。

纳米流体作为一种新兴的流体材料,在强化传热、机械加工、生物传感和油藏开发等诸多领域受到广泛关注^[18-19]。研究表明纳米流体受地质条件影响小、颗粒尺度可调控、强亲水界面特性,在提高煤

体润湿性方面具有显著优势^[20]。柳先锋等^[21]利用酸性 SiO_2 纳米流体改性煤体化学结构,研究发现改性后煤体由疏水性逐渐向亲水性转变,瓦斯解吸促进作用增强。Zhang等^[22]借助接触角试验研究了循环注水对 SiO_2 纳米流体处理下煤体润湿性的变化,结果表明纳米流体改善煤体润湿性的效果是水的2-5倍。Wang等^[23]通过制备合成复合纳米流体,开展复合纳米流体浸润煤体实验,结果发现复合纳米流体具有较低的表面张力,显著增强煤体亲水性。赵佳佳等^[24]借助模拟软件与物理实验探究了纳米流体对煤润湿性的影响机制,研究发现纳米颗粒有效增强与水分子之间相互作用力,揭示了纳米流体强化煤体润湿性的微观机理。石钰等^[25]通过复合不同类型的活性剂与纳米颗粒,开展了纳米颗粒复合不同类型表面活性剂对煤中甲烷吸附扩散规律动力学模拟,研究发现阴离子活性剂SDBS复合纳米流体增强煤体亲水性,促进甲烷解吸。综合上述情况,相关学者提出并验证了纳米流体在润湿煤体方面具有独特优势,目前活性纳米流体润湿煤体的相关研究较少结合微观官能团演变及水分子扩散行为揭示其润湿增效机制。大多数改性煤体注水研究以单一纳米颗粒为主。而常规纳米流体受煤储层非均质性条件的制约,分散稳定性不足、表面活性调控受限,纳米颗粒易因团聚沉降导致有效作用浓度衰减^[26-27]。而活性剂分子强分散、易修饰的性能提高纳米颗粒在水溶液中的分散稳定性及表面活性^[28-29]。因此,通过活性剂修饰纳米颗粒构成兼具双重润湿功能的稳定型纳米体结构,从而协同拓展煤体注水的润湿路径。

注活性纳米流体深度润湿煤体技术工艺通过先布设煤层定向钻孔,配制注入活性纳米流体并同步负压抽采瓦斯,通过监测流体参数确认孔间导流通道贯通,再转为高压水力压裂,驱动流体定向运移,实现煤层增透与高效瓦斯抽采,该技术具有较强的可行性和前瞻性。因此,本文选取无毒无害,经济适用的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)阴离子活性剂为修饰剂构建活性 SiO_2 纳米流体,以山西无烟煤为研究对象,结合表面张力测试和Zeta电位测试表征活性纳米流体溶液的分散稳定性特征,利用红外光谱和接触角测试分析了活性纳米流体溶液改性过程煤体润湿性变化规律,并结合分子动力学模拟

揭示了活性纳米流体深度润湿煤体的微观动力学机理,研究结果为深部煤层高效注水降突技术提供理论支撑。

1 试验煤样与活性纳米流体

1.1 试样

本文选用采自山西晋城的无烟煤煤样为研究对象,简称SX。用粉碎机将煤样粉碎,筛选出200目煤粉后,在真空烘干箱中以60℃烘干24小时,得到实验所用的煤样。煤样的工业分析结果如表1所示。由数据可知,SX煤样的挥发分(V_{daf})为8.18%,显示出极高的煤化程度,具有典型的无烟煤特征;灰分含量(A_d)为7.29%,属于优质低灰煤。此外,该煤样固定碳含量高、水分较低,结构致密,杂质含量较少,是典型的高阶无烟煤。

表1 煤样的工业分析结果

Table 1 Results of industrial analysis of coal samples

煤样	元素分析(%)				工业分析(%)			
编号	O_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_d
SX	3.36	92.71	1.24	1.09	1.40	7.29	8.18	87.25

1.2 表面活性剂与纳米流体制备

实验选用润湿性能优异且经济环保的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为表面活性剂,修饰 SiO_2 纳米颗粒,SDBS分子由疏水性的长链烷基苯基团和亲水性的磺酸基团组成^[30]。通过SDBS对 SiO_2 进行表面修饰,赋予改性后的纳米颗粒(简称SMS)阴离子活性特征。以活性剂溶液为溶剂,加入 SiO_2 纳米颗粒(粒径20nm,纯度99.8%)制备过程中,利用超声分散机和高速离心机对溶液进行物理搅拌与相态分离,确保SMS纳米团簇在液相中均匀、稳定地分布,最终配制了浓度分别为0 wt%、0.01 wt%、0.1 wt%和1 wt%的SMS活性纳米流体溶液。

2 试验方法及流程

2.1 试验方法

(1)纳米流体表面张力测试

溶液的表面张力越大,在煤体表面的铺展能力越弱;反之,表面张力越小,则越有利于在煤体表面实现有效润湿^[31]。因此,表面张力是表征纳米流体润湿性能的关键评价指标。实验采用悬滴法测试不同浓度纳米流体的表面张力,将配置好的纳米流

体经超声分散30 min,静置脱泡后置于罐中。通过微量进样器形成稳定悬滴,由光学成像系统捕捉液滴轮廓,基于Young-Laplace方程自动拟合计算表面张力,每组样品重复测量3次,最终结果取其平均值。

(2)纳米流体Zeta电位测试

Zeta电位(ζ 电位)是指剪切面的电位,是表征胶体分散系稳定性的重要指标^[32]。其绝对值越大,纳米颗粒之间斥力越强,越不易团聚沉降。一般Zeta电位大于 ± 30 mV时,则认为纳米流体划为稳定的。基于电泳光散射法对不同浓度纳米流体的Zeta电位进行测试,使用英国马尔文Zetasizer Nano ZSP Zeta电位分析仪,该仪器采用了相位分析光散射法检测分子和颗粒的运动速率,测试粒径范围为3.8—10 μm ,每组样品重复测定3次后取平均值。

(3)煤体红外光谱(FTIR)测试

煤体为复杂有机质,富含羟基、羰基、酯基、酮基等官能团^[33]。不同官能团的化学键具有特征振动频率,其的振动模式在红外光谱中表现为特定吸收峰,从而可以确定煤中官能团种类与相对含量^[34-35]。采用德国Bruker VERTEX 80v型红外光谱仪测试煤样的官能团变化。实验采用KBr压片法:将干燥煤样与光谱纯KBr固体按1:150的质量比混合并研磨均匀,在10 MPa压力下压制成半透明薄片。测试范围为4000—400 cm^{-1} ,单次测试累计扫描64次。

(4)煤体动态接触角测试

实验采用DSA100光学接触角测量仪表征无烟煤与活性纳米溶液的润湿性。样品制备过程如下:称取1g煤样置于圆柱形模具中,在20MPa压力下利用平板压片机压制1min,制备成直径10mm、厚度2mm的圆形煤饼,并对其表面进行抛光处理。测量时,通过光学成像系统捕捉蒸馏水及活性纳米溶液在煤饼表面的液滴形态,利用软件自动拟合液滴轮廓并计算接触角。为确保数据准确性,每个样品随机选取五个位点进行测量,最终结果取其平均值。

2.2 试验流程

首先,为系统评价活性纳米流体的分散稳定性,采用表面张力测试、Zeta电位表征等方法分析其胶体体系稳定特性。其次,对煤样进行粒径预处理,将原煤研磨至200目以下,称取适量煤粉经压片制成直径50 mm、高度3 mm的标准圆形煤饼,并对煤饼表面进行抛光处理;将煤粉与煤饼置于60℃真空干燥箱中干燥48 h。干燥后的煤样在真空条件

下分别饱水浸泡于摩尔浓度为0%、0.01%、0.1%和1%的活性纳米流体溶液中,浸泡时长为48 h,样品编号依次为SX1-SX4。真空饱水完成后,将煤样过滤并清洗3次,再次置于60℃真空干燥箱中干燥48 h。随后,通过红外光谱测试表征煤体表面亲水官能团的变化规律,采用动态接触角实验分析纳米流

体作用下煤体表面润湿性演变规律。基于上述宏观性能测试结果,确定与煤体适配性最优的活性纳米流体浓度。最后,结合分子动力学模拟,从微观层面揭示活性纳米流体润湿煤体的动力学机理。本研究技术路线如图1所示。

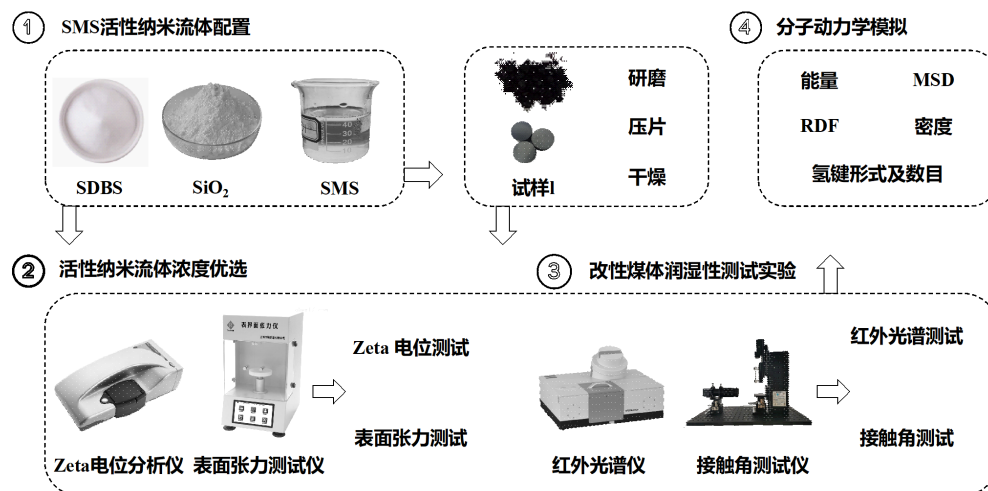


图1 实验流程

Fig. 1 Experimental Procedure

3 结果与讨论

3.1 活性纳米流体稳定性

表面张力是表征液体表面特性的重要参数,其本质源于液体分子间相互作用力的不均衡性,导致表面层对液相内部产生内向拉力,较低的表面张力有助于降低纳米颗粒团聚^[36]。为了研究纳米流体的分散稳定性,进一步测试了不同浓度SiO₂纳米流体、SDBS溶液及SMS活性纳米流体的表面张力,结果如图2所示。整体而言,各体系的表面张力表现为:SiO₂纳米流体>SDBS溶液>SMS活性纳米流体。随着溶液浓度升高至1.0 wt%时,所有体系的表面张力均呈现先急剧下降、后趋于平缓的变化趋势。SiO₂纳米流体表面张力从68.25 mN/m降低至43.64 mN/m, SDBS溶液表面张力从55.10 mN/m降低至34.84 mN/m, SMS活性纳米流体的表面张力从43.10 mN/m降低至28.84 mN/m;而在浓度为0.01 wt%时,表面张力已降低至达29.57 mN/m,与浓度为1.0 wt%时的表面张力接近。这表明在较低浓度(0.1 wt%)下, SMS体系已实现了接近高浓度(1.0 wt%)时的表面张力降低效果。相较于单一表面活性剂溶液及纯纳米流体, SMS活性纳米流体具备较低的液体表

面张力有,利于其在煤体表面的接触与铺展,从而增强与煤体表面的相互作用,使其能够作为煤矿新型润湿剂的使用奠定了基础。

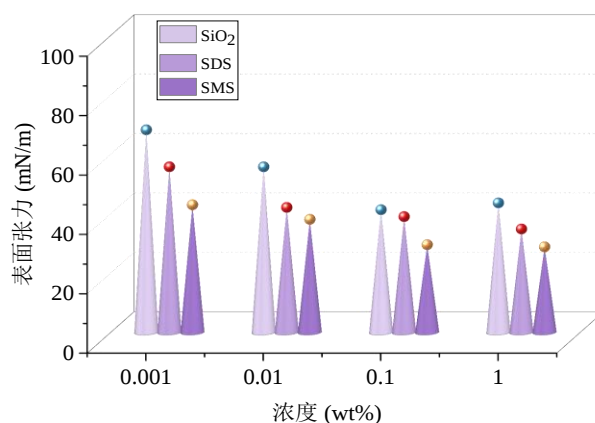


图2 不同溶液体系表面张力

Fig. 2 Surface Tension of Different Solution Systems

Zeta 电位是胶体分散体系中剪切面处的电位,是表征胶体分散稳定性的关键指标,同时也是影响煤体润湿性的重要参数。一般认为,当纳米流体 Zeta 电位绝对值大于 30 mV 时,溶液体系可保持良好的分散稳定状态,且 Zeta 电位绝对值越高,越有利于提升煤体表面润湿性。为揭示不同溶液体系

分散稳定性差异,对溶液的 Zeta 电位进行测试分析,结果如图 3 所示。Zeta 电位绝对值整体表现为: SiO_2 纳米流体 < SDBS 活性剂溶液 < SMS 活性纳米流体。随着浓度升高, SiO_2 纳米流体 Zeta 电位绝对值从 21.23 mV 升高至 52.33 mV, 后又降低至 47.67 mV; SDBS 活性剂溶液 Zeta 电位绝对值从 25.26 mV 升高至 56.72 mV; SMS 活性纳米流体 Zeta 电位绝对值从 26.17 mV 升高至 63.36 mV, 后又降低至 60.67 mV。总体而言,随溶液浓度增大,溶液体系 Zeta 电位绝对值均呈上升趋势。当 SiO_2 纳米流体和 SMS 活性纳米流体浓度为 0.1 wt% 时, Zeta 电位绝对值达到峰值; 当浓度增加至 1.0 wt% 时, Zeta 电位绝对值出现轻微下降的趋势, 表明体系初始稳定性略有降低。随着纳米颗粒 (NPs) 浓度的提升, 颗粒间空间间距逐渐缩减, 导致颗粒间碰撞与聚集的概率及频次显著增加; 颗粒间较强的相互作用易诱发纳米颗粒团聚与沉降现象, 降低了体系分散稳定性, 综合分析表明, 活性纳米流体在浓度为 0.1 wt% 时分散稳定性最优。

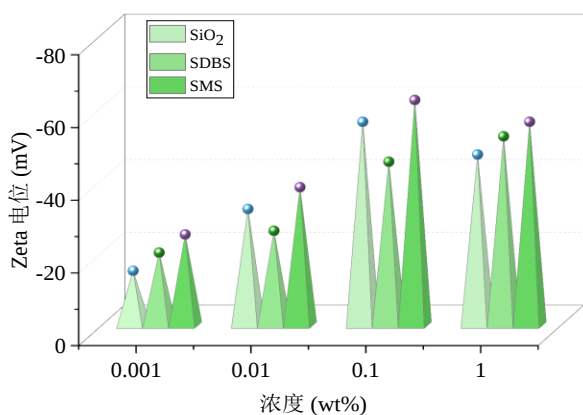


图3 不同溶液体系 Zeta 电位

Fig. 3 Zeta Potential of Different Solution Systems

3.2 改性煤体润湿性变化

3.2.1 煤体亲水性基团变化特征 煤是一种复杂的有机物质,其主体结构由芳香环骨架及接枝的脂肪烃侧链、含氧官能团构成,使得煤体化学结构呈现出复杂性,其中侧链基团及含氧官能团对煤体润湿性有着重要影响^[37]。这些化学基团都有其分子组成和空间结构所决定的红外振动频率,使得煤样红外光谱图在波数范围内显示出多个吸收峰。通常可以将煤样的红外光谱图分为四个部分: 羟基 (-OH) 吸收峰带 (3700–3000 cm^{-1})、脂肪烃 (- CH_3 、- CH_2) 吸收峰带 (3000–2700 cm^{-1})、含氧官能团 (-C=O、-COOH、-C-O) 吸收峰带 (1800–1000 cm^{-1})、芳香

烃 (苯环中 -CH) 吸收峰带 (900–700 cm^{-1})^[38]。以 0.1 wt% 浓度下不同溶液改性后煤样为例,进一步探究活性纳米流体作用下煤体亲水性极性基团的变化规律,如图 4 所示。其中,煤样的羟基波段和含氧官能团波段变化最为突出,吸收峰的强度显著增加。说明经过活性溶液的改性,煤样表面的官能团发生了激活和转化,种类和数量明显增加。羟基和含氧官能团是亲水性基团,其含量的增加有助于增强煤体润湿性。

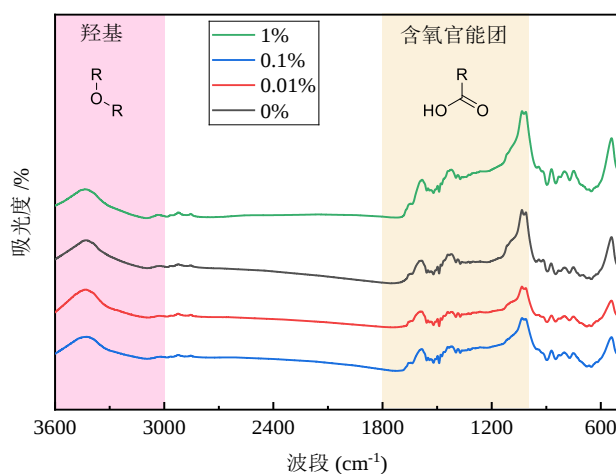


图4 煤样红外光谱图

Fig. 4 Infrared Spectrum of Coal Samples

本文使用 Peak Fit 专业分峰软件对 0.1 wt% 浓度下不同溶液改性后煤样煤体羟基 (3600–3000 cm^{-1})、含氧官能团 (1800–1000 cm^{-1}) 段进行分峰拟合处理,进一步研究煤体改性后亲水性基团的演化规律。通常采用 Peak Fit 软件将煤样 2 个波段吸收峰进行分峰拟合处理,如图 5 和图 6 所示,煤样红外光谱中羟基波段 (3700–3000 cm^{-1}) 拟合分峰个数为 5–7 个、含氧官能团波段 (1800–1000 cm^{-1}) 拟合分峰个数 10–15 个。活性纳米流体溶液处理煤样后,煤样中官能团的相对含量发生改变,从而导致红外光谱中特征官能团峰面积发生变化。根据分峰拟合的结果,获得煤样官能团特征吸收峰的峰面积、峰高、半峰宽等参数,进而可以计算特征官能团峰面积占比变化。

(1) 羟基

图 5(a)–(d) 分别为原煤及 0.1 wt% 浓度不同溶液改性煤的羟基 (3600–3000 cm^{-1}) 分峰拟合结果,煤样羟基基团主要有 OH- π 、OH-OH、OH-O 三种类型,经过活性剂溶液、纳米流体及活性纳米流体改性后煤样羟基基团的特征峰强度明显增强,但增

强的幅度具有差异性。具体而言,原煤的羟基含量为6.16%,经过SDBS溶液浸泡后,煤样羟基含量为7.59%,绝对增长率为23.42%;经过SiO₂纳米流体溶液处理后煤样羟基含量为9.38%,绝对增长率为57.14%,经过SMS活性纳米流体溶液处理后煤样羟基含量为12.38%,较原煤增加了2.01倍。经过SMS溶液的处理,水分子更易与煤体结合形成氢键,这

是一方面由于SMS活性剂在水溶液中会解离出带正电荷的钠离子(Na⁺),另一方面纳米流体溶液电离出硅离子(Si),这些阳离子会与煤表面负电荷区域相互作用,促使水分子更紧密地吸附于煤体表面并形成氢键。氢键数量的增加导致羟基缔合结构增多,从而提高了煤体中的羟基含量。

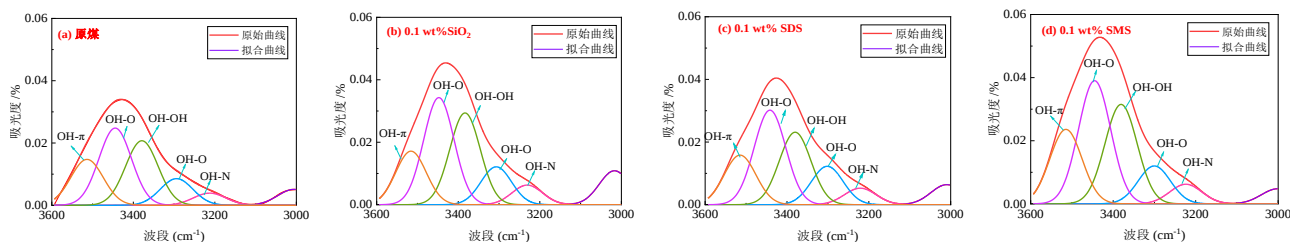
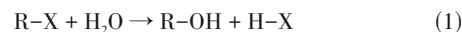


图5 煤样羟基段分峰拟合图

Fig. 5 Peak Fitting Diagram of the Hydroxyl Segment of Coal Samples

(1) 含氧官能团

图6(a)–(d)分别为原煤及0.1 wt%浓度不同溶液改性煤的含氧官能团(1800–1000cm⁻¹)分峰拟合结果,该煤样的羟基基团主要有–C=O、C–O–C两种类型,改性后煤样含氧官能团的特征峰强度同样呈现出显著增强的趋势。其中,原煤中–C=O、C–O–C含量百分比分别为2.56%、3.45%;经过SDBS溶液浸泡后,煤样–C=O、C–O–C含量分别为3.12%、4.34%,绝对增长率为21.88%、25.80%;经过SiO₂纳米流体溶液处理后煤样–C=O、C–O–C含量为5.67%、6.45%,绝对增长率为121.48%、89.96%,经过SMS活性纳米流体溶液处理后煤样–C=O、C–O–C含量为6.89%、7.11%,绝对增长率最高,分别为169.14%、106.07%。一方面SDBS水溶液呈弱极性,浸泡过程中水溶液中氧与煤表面不饱和碳键、烷基侧链发生缓慢氧化反应,促使煤表面原有含氧活性基团发生

结构重组,生成C–O–C结构。另一方面,SDBS亲水基吸附于煤表面极性位点后,改变煤表面电子分布,加速煤本体内部含氧官能团向外表面积富集,间接提升表层C–O–C相对占比。因此,煤样–C=O、C–O–C含量增加。煤体中含氧官能团(–COOH、–C=O、C–O–C以及–OH)通常具备的极性和亲水性,加入SMS活性纳米流体溶液后,一方面活性分子会与这些极性基团相互作用,改变了煤体表面活性,使得煤体表面–COOH、–OH等带负电亲水性含氧官能团更易电离,水分子更易与煤体结合形成氢键;同时,SiO₂纳米颗粒通过表面硅羟基(Si–OH)与煤体含氧基团形成氢键网络,这些相互作用显著增强了煤体表面亲水性,促进水分子在煤–液界面富集,促进含氧官能团的生成与积累。

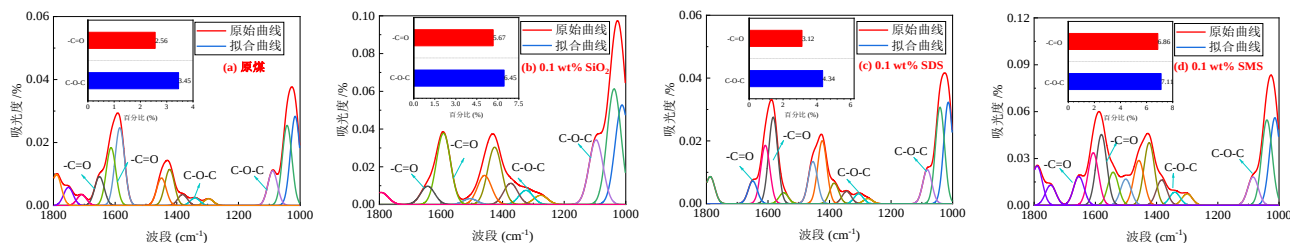
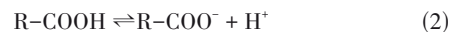


图6 煤样含氧官能团段分峰拟合图

Fig. 6 Peak Fitting Diagram of Oxygen-Containing Functional Groups of Coal Samples

3.2.2 煤体接触角变化特征 煤体润湿性即煤吸附液体的能力,当煤对液体分子的作用力大于液体

分子间的作用力时,认为煤可以被润湿,煤的表面会粘附该液体。通常,可以利用固液表面形成接触

角 θ 的大小反映煤的润湿性效果,接触角越小,润湿性越强。一般利用杨氏方程计算获得接触角大小,杨氏方程是假定固体表面为化学和形貌均一的形态,实际上固体表面都会有一定的粗糙度,需要进一步考虑固体表面粗糙度。因此根据19世纪Berthelot基于超临界流体理论计算表面自由能的方法^[39],进一步优化杨氏方程,从而获得接触角、粘附功及表面自由能等参数,计算公式如下。

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

$$W_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (5)$$

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (6)$$

$$CVD = \theta - \theta_0 \quad (7)$$

其中: γ_{sv} 、 γ_{sl} 和 γ_{lv} 为界面张力; θ 为润湿接触角,即杨氏接触角;粘附功为 W_A ,两相间的界面张力为 γ_{AB} ;A相的表面张力为 γ_A ;B相的表面张力为 γ_B ; W_{sl} 为表面自由能;CVD为润湿性强化值, θ_0 为初始接触角。

如图7所示,原煤接触角为 110° ,表现出了极强的疏水性,由于无烟煤发育程度较高所导致的,在

纯水溶液下较难被润湿,进而引发煤层注水效果不佳等问题。对比了0.1wt%浓度不同溶液下煤体第1s、3s和9s下动态接触角截图,在润湿初始阶段(0—3s)煤体的接触角降幅较小,溶液在其表面上还未均匀展开,限制了水溶液的渗透和扩展,随着接触时间的增加(3—9s),煤体与溶液充分接触,固—液界面相互作用增强,接触角持续降低至最小值。经过不同类型活性溶液浸润改性,煤样接触角较原煤都呈现出下降趋势,表明三种活性溶液能够增强煤样润湿性,而不同溶液改性下煤样接触角下降范围和速度都存在差异性。其中,SDBS活性剂溶液改性煤体接触角的下降幅度和速度 $>$ SiO₂纳米流体 $>$ SMS活性纳米流体。SiO₂纳米流体改性煤体最终接触角为 33° ,SDBS溶液改性煤体接触角为 42° ,SMS活性纳米流体改性煤体接触角为 29° ,活性纳米流体对煤样润湿性的改性效果最强,其兼具表面活性剂和纳米颗粒的双重润湿功效,进一步削弱疏水屏障,实现最优润湿效果。

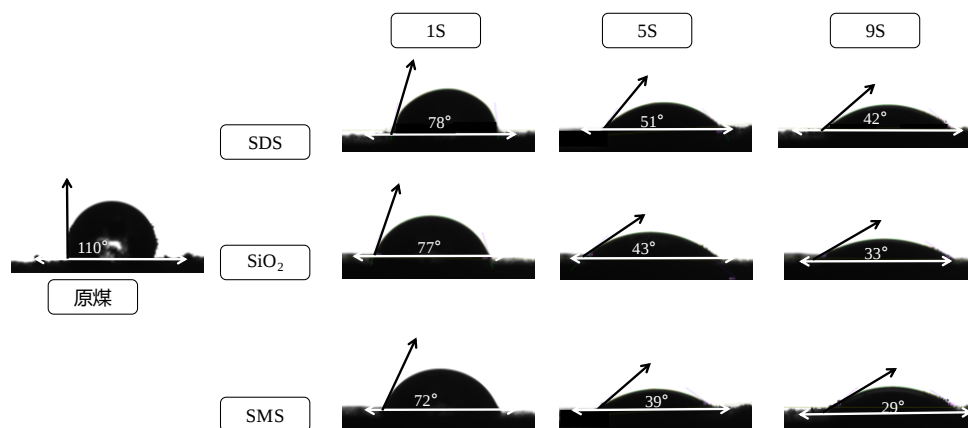


图7 不同溶液体系下煤样接触角

Fig. 7 Contact Angle of Coal Samples in Different Solution Systems

系统对比了0.1wt%不同溶液体系对煤体界面特性的影响,重点考察了表面粘附功(W_A)、表面自由能(W_{sl})以及润湿性强化值(CVD)等关键参数的变化规律。如图8所示,SMS活性纳米流体展现出独特的界面调控特性:0.1wt% SMS纳米流体的 W_A 、 W_{sl} 及CVD值分别达到 112 mJ/m^2 、 28 mJ/m^2 、 81° ,其综合界面性能显著优于单一SDBS活性剂溶液(98 mJ/m^2 、 16 mJ/m^2 、 68°)和SiO₂纳米流体(各参数值为 87 mJ/m^2 、 21 mJ/m^2 、 77°)。SMS(SDBS修饰的SiO₂)纳米流体具有“表面活性剂+纳米颗粒”复合结构,其对煤体表面改性具有协同作用效应。SDBS分子

通过亲水性磺酸根($-\text{SO}_3^-$)与SiO₂纳米颗粒表面的羟基($-\text{OH}$)发生化学吸附,形成致密的单分子层包覆,从而提高纳米颗粒在水溶液中的分散稳定性。SDBS的疏水烷基链增强了纳米颗粒与煤体疏水基团的亲和力,促进了纳米颗粒在煤体表面的吸附,进而增加固液接触面积。同时部分纳米颗粒部分堵塞或修饰孔隙,形成更小的纳米级通道,根据Laplace方程,会显著增大驱动液体渗入的毛细力,极大提升了水溶液在煤体孔隙网络中的渗入速度、深度和均匀性,实现煤体改性润湿的最佳效果。

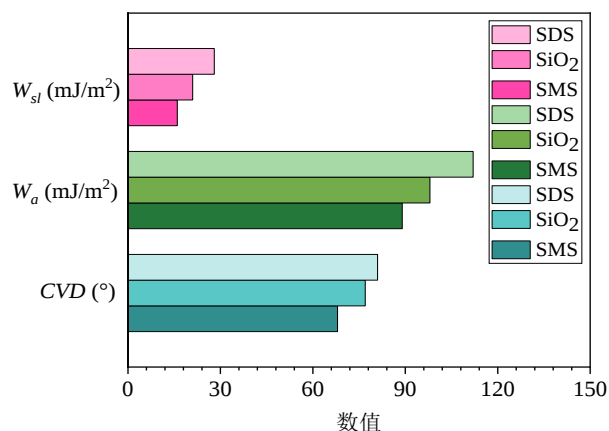


图8 各溶液体系的润湿性参数变化规律

Fig. 8 Changes in Wettability Parameters of Various Solution Systems

3.3 分子模拟结果与分析

3.3.1 模型建立与优化 综合以上测试结果,以0.1wt%溶液浓度为例(最优浓度),对比纯水、SDBS活性溶液、SiO₂纳米流体、SMS活性纳米流体改作用下水分子扩散动力学的差异性,从而阐明活性纳米流体润湿煤体的微观动力学机理。如图9所示,

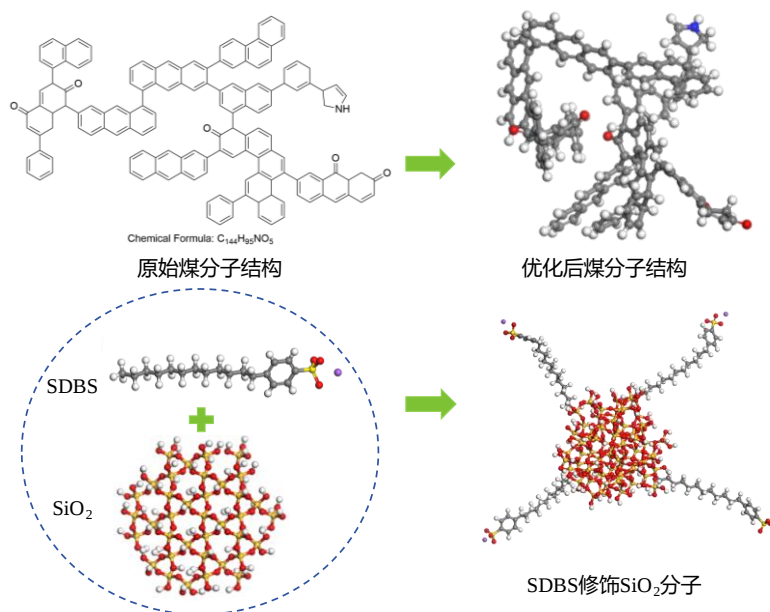


图9 煤分子及溶液分子结构

Fig. 9 Coal molecular and solution molecular structure

利用Materials Studio 8.0软件Amorphous Cell模块构建煤分子晶胞、SDBS晶胞、SDBS-SiO₂晶胞及水分子晶胞,再利用Build Layer工具构建H₂O-煤分子、H₂O-SiO₂-煤分子、H₂O-SDBS-煤分子、H₂O-SMS-煤分子体系,并添加10 Å的真空层约束周期性边界的影响。构建的模拟体系中煤分子为5个,

通过红外光谱、X射线光电子能谱及核磁共振碳¹³C-NMR谱峰方法计算煤样碳骨架参数,进一步构建和完善煤大分子结构。使用Materials Studio 8.0软件Forcite模块对煤大分子模型进行几何优化和退火处理,以便深入研究煤大分子结构与活性纳米分子之间的相互作用机理^[40]。并优化单个SDBS分子结构,优化后的SDBS分子整体排布方式呈现出一定对称性,其包含一个疏水链:C₁₂H₂₅⁻(直链烷基)和亲水头基:硫酸根(-SO₃⁻)及钠离子(Na⁺)。利用SiO₂晶胞构建团簇结构, SiO₂晶胞是一种无定型的四面体结构,此结构的主要特征为1个Si原子位于结构的中心位置,4个O原子结构的顶点位置, Si原子与O原子以共价键的形式连接,建立了直径约为10Å的团簇模型,该模型中共含有16个Si原子、20个O原子和10个H原子。为保持电荷平衡,在部分残基上加了H原子以形成羟基。借助Materials Studio 软件Define Fragment功能选择SDBS上H原子和SiO₂团簇上H原子,进行接枝处理,从而构建出SMS复合纳米分子模型^[41]。

SDBS分子为4个,水分子为800个,如图10所示。得到初始结构之后,启动Forcite模块中的Geometry Optimization任务对初始结构进行结构优化,利用Dynamic任务进行H₂O分子吸附动力学模拟,力场设置为Compass,整体结构为电中性,静电力计算法设为Ewald,范德华力计算法为Atom based,选择

NVT系统,控温方法设为 Nose thermostat,步长设置为 10 ps,总模拟时间设为 1000 ps^[42]。

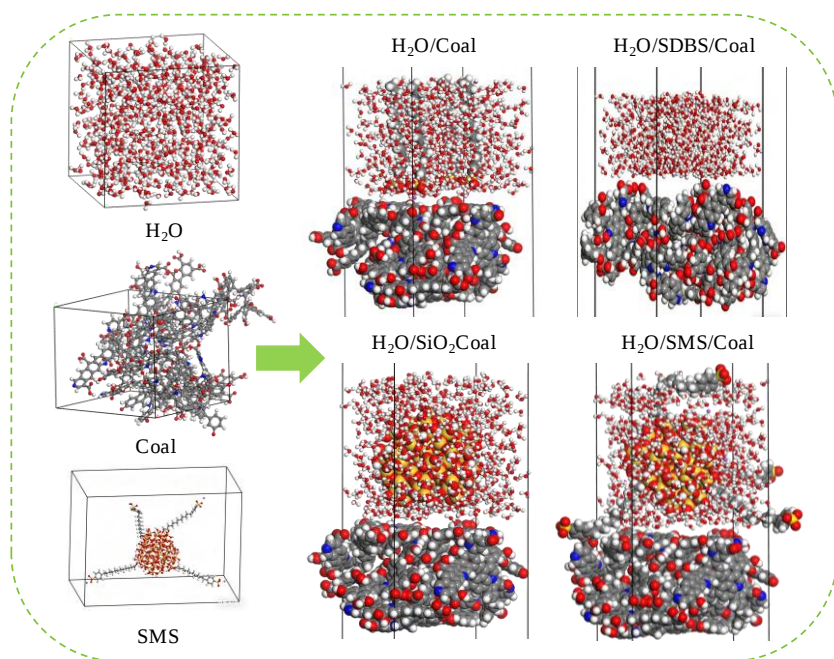


图10 分子体系构建

Fig.10 Molecular system construction

3.3.2 吸附构型 为了分析不同活性分子和水分子在煤分子表面的吸附特征,提取了分子动力学模拟运行结束后各体系的吸附平衡界面形态,各体系界面吸附构型如图 11 所示。从初始状态到吸附平衡状态,各组分(水分子、SDBS、SiO₂、SMS)与煤分子层保持初始间距,体系处于非接触态。在范德华力、静电力及氢键效应协同驱动下,各组分向煤表面迁移:水分子通过偶极-偶极作用形成瞬态氢键链,优先吸附于煤表面极性官能团(羟基、羧基、羰基)但受煤体整体疏水性限制,覆盖度较低。SDBS 分子的两亲性结构促使其疏水尾链与煤体非极性域(芳香片层、脂肪链)通过疏水缔合发生吸附,亲

水头基(硫酸根)向外延展,与 Na⁺形成双电层,仅能局部改善煤体润湿性。未修饰的 SiO₂表面羟基(Si-OH)亲水性强,但团聚体阻碍了其往煤分子孔隙内部渗透。接枝 SDBS 的 SiO₂纳米颗粒因表面电荷修饰产生静电排斥,抑制团聚通过 Si-O-煤氢键稳定吸附, SMS 分子嵌入煤分子孔隙中,通过亲水头基(-OSO₃⁻/Si-OH)及 SDBS 疏水链的双重作用修饰孔壁,将疏水孔道转化为亲水路径。因此在加入 SMS 活性纳米分子的平衡态构型中,更多的水分子吸附在煤体表面或附近,其次是加入 SiO₂、SDBS,说明 SMS 活性纳米分子的加入最能显著增强煤体润湿性。

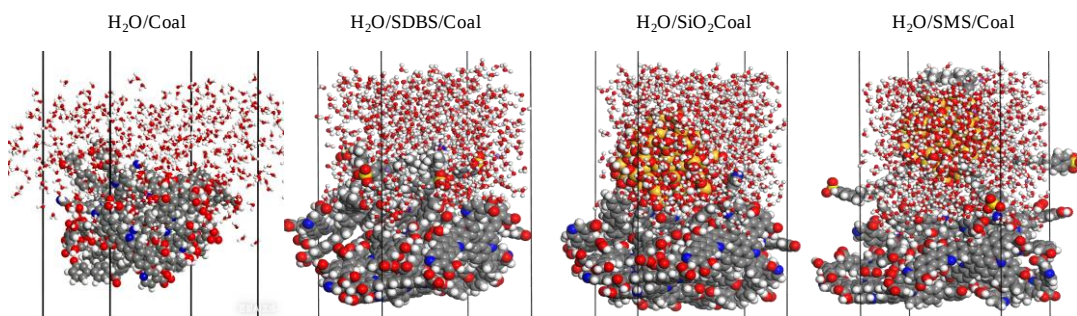


图11 各体系的吸附平衡界面形态

Fig. 11 Adsorption equilibrium interface morphology of each system

3.3.3 密度分布 利用密度分布图可以研究体系中各分子的空间位置和定向分布,各分子沿 Z 轴方

向(即垂直于煤表面)的密度分布如图 12 所示。在图 12(a)中,煤-水体系中煤表面有着较强的疏水

性,水分子在 $28.75\text{\AA}$ 处才开始出现,在 $48.10\text{\AA}$ 处达到峰值,水分子密度最大为 0.87 g/cm^3 ,略微大于体相水密度。对比图(b),当向水溶液中加入SDBS活性分子后,SDBS分子吸附在煤—水界面上,影响到煤—水界面处水分子的分布排列,对煤大分子在Z轴的排列分布影响很小(煤分布范围始终在 $20\text{--}40\text{\AA}$),与煤—水体系相比,表面活性分子的加入在一定程度上改变了煤表面附近水分子结构,在 $43.37\text{\AA}$ 处达到峰值,水分子密度最大为 0.93 g/cm^3 。对比图(c),当向水溶液中加入 SiO_2 纳米分子后,其同样在一定程度上改变了煤表面附近水分子结构,在 $52.22\text{\AA}$ 处达到峰值,水分子密度最大为 0.92 g/cm^3 ,略微低于体相水密度。而图(d)密度分布图显示,SMS纳米分子的加入,使水分子更加紧密有序地排列在煤

分子表面,水分子在 $45.64\text{\AA}$ 处达到峰值,并出现双峰。第一峰出现在距离煤—纳米流体界面较近区域,由于水分子受界面强氢键作用力束缚,形成结合态束缚水,分子运动性弱;第二次峰出现在远离固液界面区域,水分子受界面作用力大幅减弱,以自由态游离水形式存在,扩散能力更强。活性纳米流体溶液分子中SDBS疏水长链朝向外侧排布,亲水基团与纳米颗粒表面羟基结合,整体复合体系依靠亲水端牢牢吸附于煤表面,在煤表形成致密稳定的吸附覆盖层,通过构建多级氢键网络,迫使水分子在更宽泛的空间内分布,水分子密度降低到 0.88 g/cm^3 ,进一步减少煤分子的疏水性,双重作用共同提升煤体整体亲水性与润湿渗透效果。

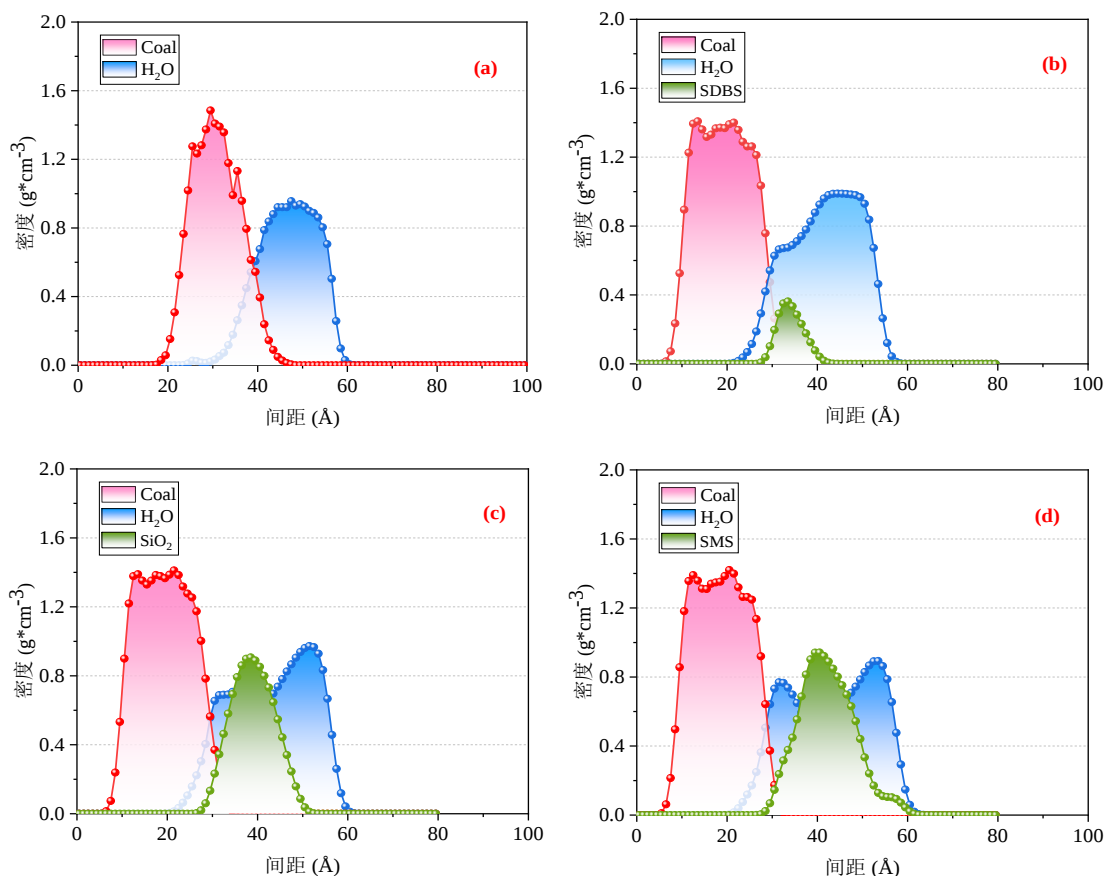


图12 各体系分子密度分布图

Fig. 12 Molecular density distribution diagram of each system

3.3.4 能量变化 活性分子的加入引起煤体润湿性变化可以通过系统相互作用能的差异来解释。计算系统中活性分子和煤表面之间的相互作用能,可以评估两者的相互作用强度,分析能量组成可以判断表面活性剂与煤的吸附方式。能量越低、负相

互作用能越大,代表表面活性分子与煤之间吸附越稳定,更有利于煤体润湿。系统内的分子间相互作用能量可以表征活性分子与煤表面的作用强度,因此进一步计算了煤/水系统、煤/SDBS/水系统和煤/SMS/水系统中分子间相互作用能^[43]。计算公式

如下:

$$E_i = E_t - E_a - E_b - E_c \quad (8)$$

式中: E_i 为活性分子与煤之间的相互作用能, kJ/mol; E_t 为系统的总能量, kJ/mol; E_a 、 E_b 、 E_c 分别为煤、活性分子、水分子的能量, kJ/mol。

如图 13 所示, 加入 SDBS、 SiO_2 、SMS 系统中的 H_2O 分子与煤的相互作用能增加, 相互作用能由 -95.56 kJ/mol 减小到 -153.67 kJ/mol 。而 SDBS、 SiO_2 、SMS 活性分子与 H_2O 分子、煤分子相互作用能减小, 其中 SDBS 与 H_2O 分子相互作用能最小(绝对值最大), 为 -374.77 kJ/mol , 这说明 SMS 能够较好地吸附在煤的表面, 并且增强对水的吸附作用。该系统中, 水分子与煤的相互作用能绝对值最大, 为 211.98 kJ/mol , 远超前煤- SiO_2 、煤-SDBS 溶液系统, 这说明 SMS 作为水分子载体吸附在煤表面, 增加了对水分子的吸附。同时, 水分子与煤-SDBS 改性后 SiO_2 聚合物与煤分子之间的相互作用能均大于煤—其他溶液系统中水分子与煤的相互作用能, 说明 SMS 活性分子的加入进一步增强煤表面对水分子的吸附能力, 有利于改善煤体润湿性。

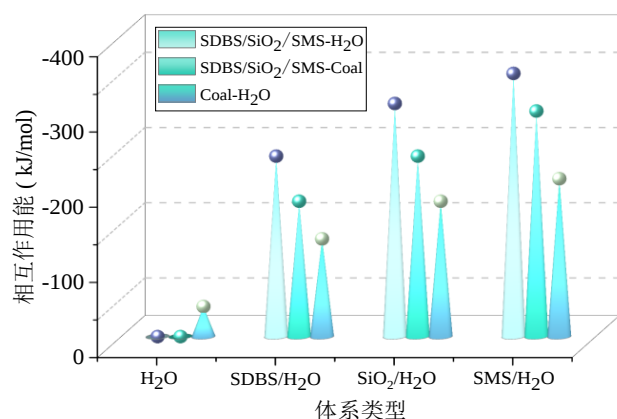


图 13 各体系分子相互能量变化

Fig. 13 Variation of molecular interaction energy in each system

如图 14(a) — (c) 所示, 记录了不同体系的各部分能量变化, 其中: E_{total} 、 E_K 、 E_{NE} 分别为不同系统总作用能、动能及非键能。总体上煤/水系统总能量最高, 加入 SDBS 后, 系统总能量由 337.12 kJ/mol 逐渐降低到 -2260.63 kJ/mol 。加入 SiO_2 和 SMS 分子后, 系统总能量分别为 -5941.78 kJ/mol 、 -7441.93 kJ/mol 。从煤/水系统、煤/SDBS/水系统、煤/ SiO_2 /水系统到煤/SMS/水系统, 整体上系统动能和非键能依次降低, 与系统总作用能变化趋势一致。一方面 SDBS 头基带负电, 与煤表面电离出的负电荷相排斥, 故头基

朝向水相, 另一方面 SiO_2 纳米颗粒表面羟基化, 与 SDBS 头基形成氢键, 吸附在煤表面后表面组分产生变化, 降低了煤的界面自由能, 导致体系内非键作用能总体在减小。各体系中的相互作用能均为负值, 这表明系统中分子间的相互作用是自发进行的。

3.3.5 扩散系数 活性分子对煤润湿性的影响主要是通过影响水分子的运动来实现的。使用分子动力学模拟方法, 模拟水分子的运动, 获得系统中每个分子的位置、速度和相互作用等信息。均方位移 MSD (Mean Square Displacement) 是表示原子或者分子在一段时间内平方位移的平均值^[44]。为探究不同溶液体系下对水分子的扩散程度, 利用 Forcite 模块对各个体系中的水分子的均方位移 (MSD) 和扩散系数 (D) 进行了计算^[45]。根据爱因斯坦扩散定律, 均方位移和扩散系数存在着一定的对应关系, 均方位移与时间是呈线性关系的, 且拟合得到的斜率与 6 倍扩散系数接近。计算公式如下:

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (9)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{MSD}{6t} \right) = \frac{1}{6} K_M \quad (10)$$

其中: N 为扩散分子的数量; $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别为分子在时间 t 和 0 的位置矢量; K_M 为 MSD 曲线斜率, 即分子扩散系数 D 。

如图 15 所示, 加入 SDBS 分子渗透体系下 MSD 斜率要大于煤/水体系, 加入 SiO_2 分子渗透体系下 MSD 斜率要大于煤/SDBS/水体系。在本文模拟中, 水分子在 SDBS 和 SiO_2 的影响下, 都有向煤分子移动的趋势, 而在加入 SMS 活性纳米分子后, 水分子扩散程度最高, 扩散系数为 $0.206 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。煤/水系统、煤/SDBS/水系统和煤/ SiO_2 /水系统中对应的水分子扩散系数分别为 $0.128 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $0.145 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $0.155 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 水分子扩散系数增大的趋势较为显著。说明活性分子加入对水分子影响程度较大, 使得水分子容易吸附和渗透在煤分子表面及内部, 在宏观上显示为溶液表面张力越低、煤体润湿效果增强。一方面 SDBS 分子极性部位带负电荷, 与煤表面具有一定静电互斥作用, 促使极性基团远离煤表面, 易形成亲水基吸引水分子。同时 SiO_2 表面存在着丰富的羟基, 在氢键的作用下, 它不仅会吸附在煤表面, 还会吸附水分子产生更多的化学吸附水, 使得煤的润湿性得到了改善。

3.3.6 径向分布函数 径向分布函数 (Radial

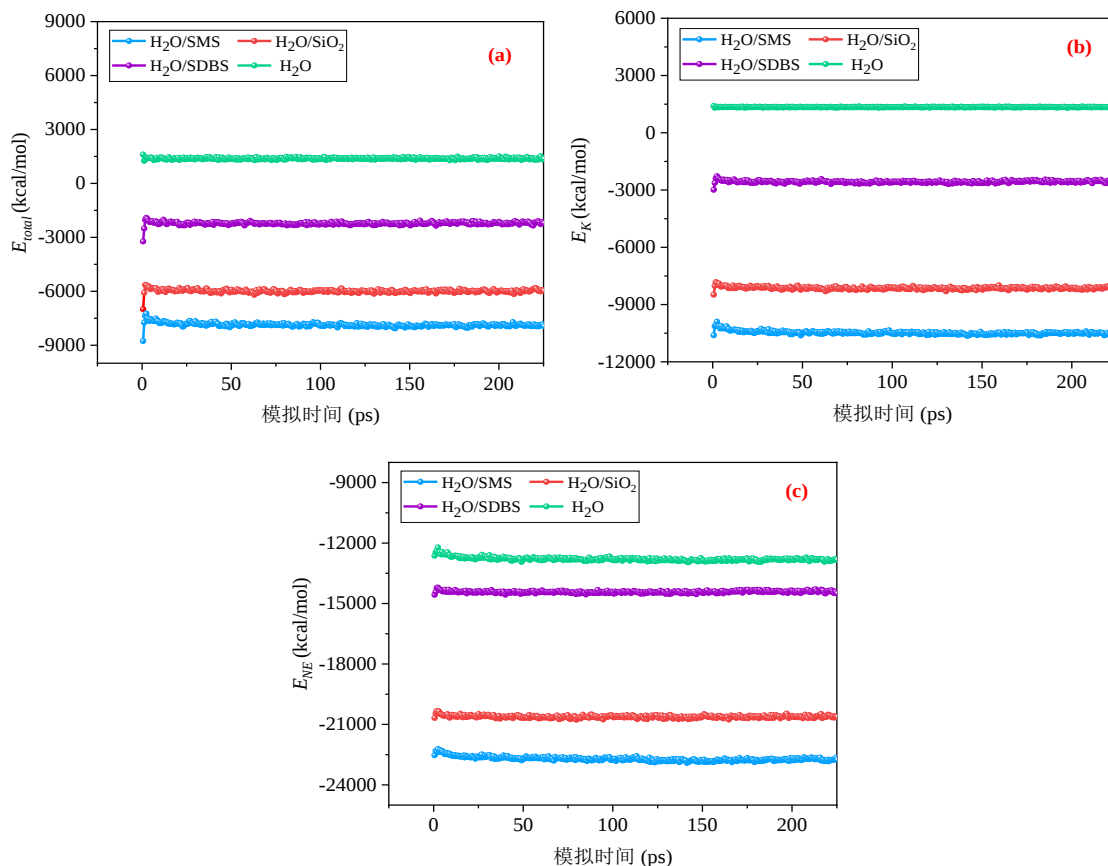


图 14 各体系不同分子之间能量变化

Fig. 14 Variation of molecular interaction energy in each system

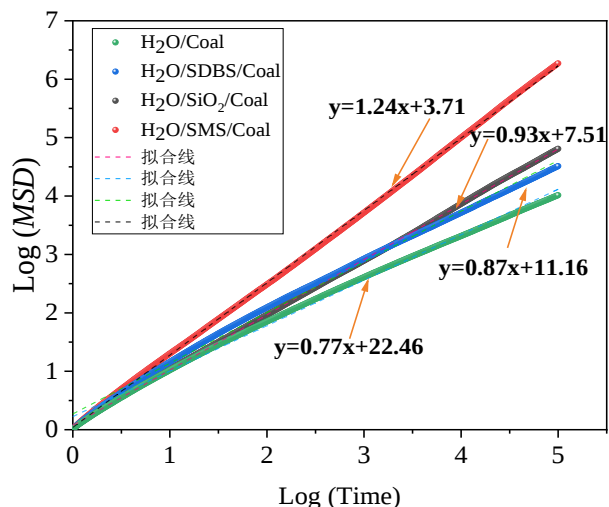


图 15 各体系水分子扩散系数

Fig. 15 Diffusion coefficient of water molecules in each system

Distribution Function, RDF) 通常用于描述体系里不同原子之间的空间排列和相互作用。在径向分布函数图中, 峰值的出现通常表明在相应的距离范围内存在一定的有序结构, 出现尖锐而高的峰表明原子之间的相互作用更加紧密和有序^[46]。径向分布函

数表达式如(12)所示:

$$g_r = \frac{V_r}{N_0(N_0-1)4\pi r_a^2 \Delta r} \sum_{i \neq j} \delta(r_a - r_{ij}) \quad (11)$$

式中: g_r 代表径向分布函数; r_a 代表距离参考原子的径向距离; V_r 为系统体积; N_0 是原子的数目总量; r_{ij} 为第 i 个和第 j 个原子之间距离; δ 为狄拉克 δ 函数; Δr 为径向距离间隔。

在模拟过程中, SDBS、 SiO_2 、SMS 分子亲水头部周围聚集不同数目水分子, 如图 16 所示。在煤/ H_2O 体系中 H_2O 曲线的第 1 个峰值集中在 0.19 nm 处; 在煤/SDBS/ H_2O 体系中, H_2O 曲线的第 1 个峰值集中在 0.17 nm 处; 在煤/ SiO_2 / H_2O 体系中 SiO_2 - H_2O 曲线的第 1 个峰值集中在 0.165 nm 处, 在煤/SMS/ H_2O 体系中 SMS- H_2O 曲线的第 1 个峰值集中在 0.15 nm 处。对于煤/水体系, 水分子中 H 原子出现了不同强度的峰, 这说明在氢键的作用下, 煤分子中含氧基团吸附了一定数量的水分子, 形成一定的吸附层。在煤/SDBS/水系统中, /SDBS 头基中硫酸根部分有带负电荷的氧原子与水分子中氢原子形成氢键作用, 使得 SDBS 头基与水分子之间发生强相互作用, 从而诱导

形成水合层。在煤/SiO₂/水系统中, SiO₂团簇的羟基通过强氢键作用吸附更多的水分子从而形成水合层。在煤/SMS/水系统, SMS纳米分子在煤表面的吸附作用最为剧烈, 并倾向于与水分子靠近并形成稳定的结合, 有助于水分子更好地覆盖并与煤分子相互作用, 提高了水在煤中的分散性和润湿性。

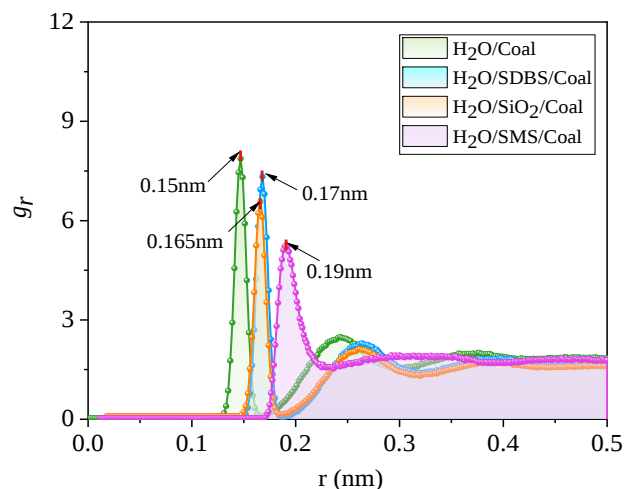


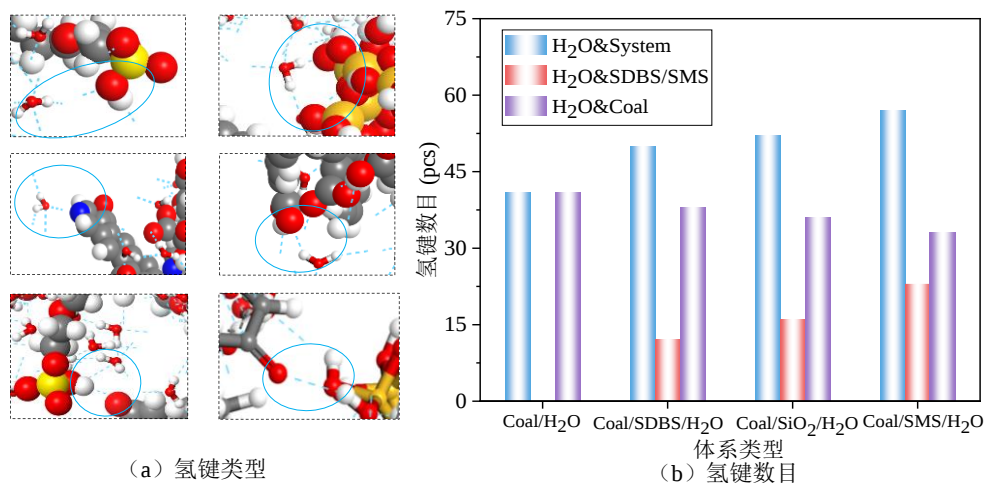
图16 各体系径向分布函数

Fig. 16 Radial Distribution Function of Each System

3.3.7 氢键变化 图17(a)展示了煤/SMS/水系统中的氢键存在形式。在单一煤/水系统中, 氢键主要集中于煤表面含氧基团密集区, 煤表面含氧官能团(-OH、-COOH)作为氢键供体, 水分子中的O原子作为主要受体。在煤/SDBS/水系统中, SDBS头基(-SO₃⁻)与水分子形成强氢键, 其疏水尾链(烷基)通过范德华力吸附于煤疏水面, 抑制水分子接近。在煤/SiO₂/水系统中, 煤表面-OH/-COOH与SiO₂表面-OH形成氢键, SiO₂在氢键的作用下会吸附大量水

分子, 从而影响煤分子亲水性。在煤/SMS/水系统中, SDBS分子通过疏水尾链吸附于煤表面疏水区域形成屏障, 同时其亲水头基不仅与水分子结合, 还与SiO₂表面的羟基形成氢键; 而吸附在煤表面亲水区域的SiO₂纳米颗粒, 既通过表面羟基与煤含氧官能团键合, 又通过其强亲水性结合大量水分子。这种复合界面结构一方面通过SDBS的疏水屏障抑制水分子对部分煤表面的接触, 另一方面通过SiO₂-水氢键网络增强局部区域的水润湿性, 最终实现对煤表面润湿性的协同调控。

通过对不同体系间氢键数量进行统计, 可以探究SMS活性纳米分子对煤分子润湿性的影响规律。判断的依据为氢键的几何特征, 即H原子与受体之间的距离小于2.5Å, 供体-H原子-受体之间的夹角大于135°。各体系氢键的具体数量统计结果如图17(b)所示, 从煤/水系统到煤/SMS/水系统, 水分子与煤分子之间氢键的数量由42个下降到34个, 而水分子与SDBS、SiO₂、SMS之间氢键的数量12个、17个、22个, 体系内氢键的总量由42个(Coal-H₂O)增加到50个(Coal-SDBS-H₂O)、53个(Coal-SiO₂-H₂O)、58个(Coal-SiO₂-H₂O)。SMS作为“桥梁”, 实现了双重氢键网络重构, 一方面SiO₂表面羟基与水形成氢键, 另一方面SDBS头基通过强氢键与水分子结合, 构建出煤-SDBS-SiO₂-水的氢键链, 将水分子间接锚定至煤表面疏水区域。同时SiO₂的介入避免SDBS疏水链对煤表面的完全覆盖, 保留部分煤-水直接接触位点, 因此SMS复合纳米体通过氢键网络提升煤表面的亲水性, 降低水溶液的表面张力, 增强煤体润湿性。



(a) 氢键类型

(b) 氢键数目

图17 各体系氢键个数及状态分布

Fig. 17 Number and state distribution of hydrogen bonds in each system

4 结论

(1) SMS 活性纳米流体综合界面性能显著优于单一 SDBS 活性剂溶液和纳米流体且浓度为 0.1 wt% 时, 表面张力为 28.84 mN/m, Zeta 电位的绝对值为 63.36 mV, 纳米流体性质表现最为稳定。经过 SMS 活性纳米流体溶液改性煤体亲水性基团羟基含量增加 2.01 倍、含氧官能团 $-C=O$ 、 $-C-O-C$ 含量分别增加为 169.14%、106.07%, 煤体接触角降低到 29° , 实现煤体润湿性的显著提升, 达到最优润湿效果。

(2) SMS 纳米团簇在煤-水系统中吸附构型: SDBS 分子的两亲性结构促使其疏水尾链与煤体非极性域通过疏水缔合发生吸附, 亲水头基向外延展; 接枝 SDBS 的 SiO_2 纳米颗粒因表面电荷修饰产生静电排斥, 抑制团聚通过 $Si-O$ -煤氢键稳定吸附。煤/SMS/水体系总作用及非键能均为负值最小, H_2O 分子与煤分子的相互作用能增强, 水分子在更宽泛的空间内分布, 密度降低到 0.88 g/cm^3 , 减少煤分子的疏水性。

(3) 在煤/SMS/水系统, 水分子扩散系数增加到 $0.206 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$, 径向分布函数第一配位层峰值位移 0.04 nm , 水分子在煤表面形成更致密吸附层。SDBS 疏水链通过范德华力锚定煤基质疏水位点, 亲水端与 SiO_2 表面羟基协同构建“煤- SiO_2 -SDBS- H_2O ”多级氢键网络, 相较于原煤/水体系氢键总数量增加 1.38 倍, 实现对煤表面润湿性的协同调控。

符号说明

CDV	——	润湿性强化值
D	——	扩散系数
E_a 、 E_b 、 E_c	——	分别为煤、活性分子、水分子的能量, kJ/mol
E_i	——	活性分子与煤之间的相互作用能, kJ/mol
E_t	——	系统的总能量, kJ/mol
g_r	——	径向分布函数
K_M	——	MSD 曲线斜率, 即分子扩散系数 D
MSD	——	均方位移
N	——	扩散分子的数量
N_o	——	原子的数目总量
Δr	——	径向距离间隔
r_a	——	距离参考原子的径向距离
$r_i(t)$ 、 $r_i(0)$	——	分别为分子在时间 t 和 0 的位置矢
r_{ij}	——	第 i 个和第 j 个原子之间的距离

V_r —— 系统体积

W_A —— 粘附功

W_{sl} —— 表面自由能

γ_{ss} 、 γ_{sl} 、 γ_{ll} —— 张力

$W_A\gamma_{AB}$ —— 两相间的界面张力

γ_A —— A 相的表面张力

γ_B —— B 相的表面张力

δ —— 狄拉克 δ 函数

θ —— 润湿接触角, 即杨氏接触角

θ_0 —— 初始接触角

Wslgr 参考文献

- [1] 张建国, 王满, 张东明, 等. 采动影响煤与瓦斯突出中的孔隙压力与温度变化[J]. 煤炭学报, 2024, 49(11): 4486-4494. Zhang J G, Wang M, Zhang D M, et al. Changes in pore pressure and temperature during coal and gas outburst stimulated by mining-induced stress[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(11): 4486-4494
- [2] 桑树勋, 皇凡生, 单衍胜, 等. 碎软低渗煤储层强化与煤层气地面开发技术进展[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(1): 196-210. Sang S X, Huang F S, Shan Y S, et al. Technology processes of enhancement of broken soft and low permeability coal reservoir and surface development of coalbed methane[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(1): 196-210
- [3] 2024 张超林, 刘明亮, 王恩元, 等. 煤层渗透性对煤与瓦斯突出的影响规律及控制机理[J]. 煤炭学报, 2024, 49(12): 4842-4854. Zhang C L, Liu M L, Wang E Y, et al. Influence law and control mechanism of coal seam permeability on coal and gas outburst[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(12): 4842-4854
- [4] 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 W, Luo L M, Wang Y H, 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
- [5] —— Wang Y H, Yang W, Liu X X, et al. Research on the adsorption characteristics and mechanisms of surfactants for coalbed methane[J]. Powder Technology, 2025, 466: 121410.
- [6] 李树刚, 闫冬洁, 严敏, 等. 烷基糖苷活性剂对煤体结构改性及甲烷解吸特性的影响[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 286-296. Li S G, Yan D J, Yan M, et al. Effect of alkyl glycoside on coal structure modification and methane desorption characteristics[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 286-296. [万方]

- [7] 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实验[J]. 煤炭学报, 2024, 49(7): 2986–2996. Tang M Y, Jin J Y, Jiang B Y, 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
- [8] 刘五车, 李贺, 鲁义, 等. 低透煤层化学改性增透技术研究现状及展望[J]. 能源与环保, 2022, 44(1): 207–214. Liu W C, Li H, Lu Y, et al. Research status and prospect of chemical modification and permeability enhancement technology for low permeability coal seam[J]. China Energy and Environmental Protection, 2022, 44(1): 207–214
- [9] 孟筠青, 夏据凯, 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 (J/Y)Q, Xia J K, Niu J X, 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
- [10] ——Wang G, Wang E M, Huang Q M, et al. Effects of cationic and anionic surfactants on long flame coal seam water injection[J]. Fuel, 2022, 309: 122233.
- [11] 严敏, 杨婷, 林海飞, 等. 表面活性剂泡沫性能对煤中瓦斯缓释影响试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(10): 129–139. Yan M, Yang T, Lin H F, et al. Experimental study on the influence of surfactant foam properties on the slow release of gas in coal[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(10): 129–139
- [12] ——Wang Y H, Yang W, Yang W M, et al. Effect of AES anionic surfactant on the microstructure and wettability of coal[J]. Energy, 2024, 289: 130118.
- [13] 林汉毅, 江丙友, 王一凡, 等. 螯合剂和表面活性剂注液工艺对煤体润湿性能的影响[J]. 中国安全科学学报, 2025, 35(5): 169–177. Lin H Y, Jiang B Y, Wang Y F, et al. Influence of chelating agent and surfactant processing on wettability properties of coal[J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(5): 169–177
- [14] 李树刚, 张陶乐, 白杨, 等. 动态磁化表面活性剂对煤体润湿性影响的实验研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2023, 40(5): 916–924. Li S G, Zhang T L, Bai Y, 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
- [15] ——Liang Y P, Yang K, Yang Z L, et al. Hydro-mechanical-damage coupling effect of hydraulic fracturing in fractured dual-medium coal masses[J]. Computers and Geotechnics, 2025, 178: 106909.
- [16] ——Ni G H, Gong L, Li Z, et al. Wettability and physical modification of coal under vacuum saturation invasion of SiO₂ nanofluids[J]. Physics of Fluids, 2024, 36(12): 123319.
- [17] ——Jin W B, Xu Y P, Liu D W, et al. Experimental and simulation study on Compound optimization of water-based mucilage for inhibiting gas desorption from coal[J]. Fuel, 2025, 397: 135355.
- [18] 丁彬, 熊春明, 耿向飞, 等. 致密油纳米流体增渗驱油体系特征及提高采收率机理[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(4): 756–764. Ding B, Xiong C M, Geng X F, et al. Characteristics and EOR mechanisms of nanofluids permeation flooding for tight oil[J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(4): 756–764
- [19] 袁彬, 韩明亮, 张伟, 等. 活性纳米颗粒与岩石表面间微观力学作用实验解析与润湿调控预测[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2025, 49(1): 120–127. Yuan B, Han M L, Zhang W, et al. Direct experimental analysis of microscopic forces between active nanoparticles and rock surface and wetting regulation forecasting[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2025, 49(1): 120–127
- [20] ——Wang Y H, Yang W, Yan F Z, et al. Molecular dynamics mechanism of wetting control of coal based nanofluids[J]. Fuel, 2026, 407: 137308.
- [21] 柳先锋, 李闯, 聂百胜, 等. 酸性SiO₂纳米流体对煤体润湿性及瓦斯解吸的影响机理[J]. 煤炭学报, 2025, 50(7): 3307–3321. Liu X F, Li C, Nie B S, et al. Effect mechanism of acidic SiO₂ nanofluids on coal wettability and gas desorption[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(7): 3307–3321
- [22] ——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.
- [23] ——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.

- [24] 赵佳佳, 田世祥, 李鹏, 等. SiO₂-H₂O 纳米流体强化煤尘润湿性的微观机理研究[J]. 化工学报, 2023, 74(9): 3931-3945. Zhao J J, Tian S X, Li P, et al. Microscopic mechanism of SiO₂-H₂O nanofluids to enhance the wettability of coal dust[J]. CIESC Journal, 2023, 74(9): 3931-3945
- [25] 石钰, 阳梦, 薛俊华, 等. 表面活性剂-纳米颗粒复合体系对煤体润湿性影响研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2022, 39(3): 615-623. Shi Y, Yang M, Xue J H, et al. Study on the influence of surfactant-nanoparticles composite system on coal's wettability[J]. Journal of Mining and Safety Engineering, 2022, 39(3): 615-623
- [26] 吴一宁, 晏翔, 唐丽莎, 等. 纳米 SiO₂ 膨胀驱油剂提高采收率[J]. 深圳大学学报(理工版), 2021, 38(6): 613-620. Wu Y N, Yan X, Tang L S, et al. Enhancing oil recovery by nano SiO₂ expansion oil displacement agent[J]. Journal of Shenzhen University (Science & Engineering), 2021, 38(6): 613-620
- [27] 陈勇, 王鹏飞, 刘荣华, 等. 微纳米气泡-表面活性剂协同强化驱替煤中瓦斯效应与机理[J]. 煤炭学报, 2025, 50(7): 3504-3517. Chen Y, Wang P F, Liu R H, et al. Effect and mechanism of synergistic enhancement of gas displacement in coal by micro-nano bubbles and surfactants[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(7): 3504-3517
- [28] 廖艺, 牛亚宾, 潘艳秋, 等. 复配表面活性剂对油水界面行为和性质影响的模拟研究[J]. 化工学报, 2022, 73(9): 4003-4014. Liao Y, Niu Y B, Pan Y Q, et al. Modeling the effects of mixed surfactants on the behaviors and properties of the oil-water interface with molecular dynamics[J]. CIESC Journal, 2022, 73(9): 4003-4014
- [29] 周博婕, 白福伟, 翟玉玲, 等. ZrO₂ 纳米颗粒表面修饰对纳米流体稳定性及热物性的影响[J]. 复合材料学报, 2025, 42(9): 5261-5269. Zhou B J, Bai F W, Zhai Y L, et al. The impact of surface modification of ZrO₂ nanoparticles on the stability and thermophysical characteristics of nanofluids[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(9): 5261-5269
- [30] 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 J W, Li W Q, Wang C, 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
- [31] —Yue J W, Ma Y K, Wang Z F, et al. Characteristics of water migration during spontaneous imbibition in anisotropic coal[J]. Energy, 2023, 263: 126054.
- [32] —Chakladar S, Vishwakarma D, Patar P K, et al. Effect of surfactant, ionic strength, mineralogical composition, and surface morphology on zeta potential of bituminous coals of Indian origin[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2023, 43(3): 538-559.
- [33] —Schmidt-Böcking H, Gruber G, Friedrich B. One hundred years ago Alfred Landé unriddled the Anomalous Zeeman Effect and presaged electron spin[J]. Physica Scripta, 2023, 98(1): 014005.
- [34] —Tang X, Fu X X, Zou J, et al. Responses of physico-chemical properties and CH₄ adsorption/desorption behaviors of diverse rank coal matrices to microwave radiation[J]. Gas Science and Engineering, 2024, 128: 205359.
- [35] 李竟境, 鲁义, 邵淑珍, 等. 防治煤自燃的水合相变材料热学及阻燃特性研究[J]. 中国安全科学学报, 2025, 35(12): 164-171. Li J J, Lu Y, Shao S Z, et al. Study on thermal and flame retardant properties of hydrated phase change materials for preventing coal spontaneous combustion[J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(12): 164-171
- [36] —Lyu C H, Meng J Q, Li X W, et al. Effect of unconventional surfactants on coalbed methane migration and its regulation mechanisms[J]. Fuel, 2026, 405: 136661.
- [37] —Gan J, Wang D M, Xiao Z M, et al. Experimental and molecular dynamics investigations of the effects of ionic surfactants on the wettability of low-rank coal[J]. Energy, 2023, 271: 127012.
- [38] —Yan F Z, Gao C J, Peng S J, et al. Insights of physicochemical structure changes of bituminous coal with acidification-assisted controlled electric pulse through SEM, XRD and FTIR[J]. Gas Science and Engineering, 2024, 132: 205496.
- [39] —Wang L, Tian C H, Yang W, et al. Effects of ultrasonic and surfactant coupling treatment on the wettability of coal[J]. Powder Technology, 2023, 427: 118767.
- [40] —Zha W, Lin B Q, Liu T, et al. Effect of the

- pore structure characteristics of coal samples on the dynamic adsorption of water vapor[J]. Fuel, 2024, 366: 131365.
- [41]——Zhang T C, Zou Q L, Jia X Q, et al. Effect of cyclic water injection on the wettability of coal with different SiO₂ nanofluid treatment time[J]. Fuel, 2022, 312: 122922.
- [42]——Wang Y H, Yang W, Zhong Y T, et al. Study on the graded thermal response and micro-structure damage evolution of coal under microwave radiation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(5): 118090.
- [43] 辛鑫昕, 撒占友, 杨帅, 等. 基于分子模拟的微观结构特征对无烟煤吸附 CH₄、CO₂ 影响规律对比研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(3): 106–114. Xin X X, Sa Z Y, Yang S, et al. Comparative study on effect of micro-structure characteristics on adsorption of CH₄ and CO₂ in anthracite based on molecular simulation[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(3): 106–114
- [44] 刘硕, 葛少成, 王俊峰, 等. 基于量子化学分析表面活性剂对不同煤种润湿机理的影响[J]. 中国安全生产科学技术, 2021, 17(11): 105–111. Liu S, Ge S C, Wang J F, et al. Influence of surfactants on wettability mechanism of different coals based on quantum chemistry analysis[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2021, 17(11): 105–111
- [45] 吕冬梅, 吴慧君, 陈健朋, 等. 分子动力学模拟在分散剂/表面活性剂在煤颗粒表面吸附机理方面的研究进展[J]. 燃料化学学报(中英文), 2024, 52(3): 452–460. Lv D M, Wu H J, Chen J P, et al. Research progress of molecular dynamics simulation on adsorption mechanisms of dispersants/surfactants on the surface of coal particles[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, 52(3): 452–460
- [46] 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 C Y, Xing Y W, Xia Y C, 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