

中文引用格式:文虎,李倬锋,张铎,等. 低温阶段煤吸附 C_2H_4 的吸附特性研究[J]. 中国安全科学学报, 2024, 34(1): 94-105.

英文引用格式:WEN Hu, LI Zhuofeng, ZHANG Duo, et al. Investigation of adsorption characteristics of C_2H_4 from coal in low-temperature stage[J]. China Safety Science Journal, 2024, 34(1): 94-105.

低温阶段煤吸附 C_2H_4 的吸附特性研究*

文虎^{1,2}教授, 李倬锋^{1,2}, 张铎^{1,2}副教授, 唐瑞^{1,2}, 黎杰^{1,2}

(1 西安科技大学 安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054;

2 西安科技大学 陕西省煤火灾防治重点实验室, 陕西 西安 710054)

中图分类号: X936; TD75+2 文献标志码: A DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2024.01.0299

基金项目: 国家自然科学基金资助(51904234)。

【摘要】 为研究煤矿采空区封闭区遗煤吸附 C_2H_4 的演化特征, 以宁夏灵新煤矿不粘煤为研究对象, 采用容量法进行煤吸附 C_2H_4 试验, 分析温压与粒径对煤吸附 C_2H_4 过程中的吸附量、吸附速率和吸附热力学等特征变化的影响。研究表明: 当温度为 30~60 °C、压力为 0.15~0.45 MPa、粒径为 20~120 目时, 无论是温度降低、压力升高还是粒径减小, C_2H_4 的吸附量均增加; 吸附过程随时间由快变慢, 进而趋于平衡, 吸附速率快速趋于 0; 温度与粒径不变, 平衡压力越大吸附速率越大; 温度与压力不变, 粒径越小吸附速率越快。吸附量相同, 粒径越小等量吸附热越低; 各粒径煤样吸附 C_2H_4 的等量吸附热为 0.69~40.23 kJ/mol, 属于物理吸附。引入压力修正系数进行拟合, 温度不变, 压力和粒径与吸附自由能降低值呈正比关系; 粒径不变, 温度与吸附自由能降低值呈反比关系。各粒径煤样吸附 C_2H_4 的吸附熵均为负值, 吸附量增大, 温度降低, 吸附熵值均增大; 吸附量相同条件下, 粒径越大, 吸附熵值越大。

【关键词】 低温阶段; C_2H_4 ; 吸附特性; 吸附速率; 煤自燃; 吸附热

Investigation of adsorption characteristics of C_2H_4 from coal in low-temperature stage

WEN Hu^{1,2}, LI Zhuofeng^{1,2}, ZHANG Duo^{1,2}, TANG Rui^{1,2}, LI Jie^{1,2}

(1 College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an Shaanxi 710054, China; 2 Shaanxi Key Laboratory of Prevention and Control of Coal Fire, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an Shaanxi 710054, China)

Abstract: In order to study the evolution characteristics of adsorption of C_2H_4 by residual coal in closed area of coal mine goaf, taking non-cohesive coal in Lingxin Coal Mine of Ningxia as the research object, the adsorption of C_2H_4 by coal was tested by volumetric method. The effects of temperature, pressure and particle size on the adsorption capacity, adsorption rate and adsorption thermodynamics were analyzed. The results show that when the temperature is 30-60 °C, the pressure is 0.15-0.45 MPa and the particle size is 20-120 mesh, the adsorption capacity of C_2H_4 increases with the decrease of temperature, the increase of pressure and the decrease of particle size. The adsorption process changes from fast to slow with time, then tends to equilibrium, and the adsorption rate rapidly tends to 0. When the temperature and

particle size are constant, the adsorption rate increases with the increase of equilibrium pressure. When the temperature and pressure are constant, the adsorption rate increases with the decrease of particle size. At the same adsorption capacity, the smaller the particle size is, the lower the equilibrium adsorption heat is. The equivalent adsorption heat of C₂H₄ adsorbed by coal samples with different particle sizes is 0.69–40.23 kJ/mol, which belongs to physical adsorption. The pressure correction coefficient is introduced to fit, and the pressure and particle size are proportional to the reduction of adsorption free energy when the temperature is constant. Under the condition of constant particle size, the temperature is inversely proportional to the decrease of adsorption free energy. The adsorption entropy of C₂H₄ for coal samples with different particle sizes is negative, and the adsorption entropy increases with the increase of adsorption capacity and the decrease of temperature. Under the same adsorption capacity, the larger the particle size, the greater the adsorption entropy.

Keywords: low temperature stage; C₂H₄; adsorption characteristics; adsorption rate; spontaneous combustion of coal; adsorption heat

0 引言

煤自然发火是煤矿常见灾害之一,而煤自燃过程中会产生 CO、C₂H₂、C₂H₄ 等气体^[1-2],其中,C₂H₄ 是预测煤自燃的标志气体;采空区发生煤自燃情况时,常采用封闭采空区的方法进行灭火。C₂H₄ 从煤的自热源中分离出来后,在迁移过程中被煤矿采空区封闭区域内遗煤吸附,使其浓度降低,可能导致煤自燃过程难以准确预报,进而影响重新启封采空区封闭区域^[3]。因此,分析煤吸附 C₂H₄ 的特性对研究标志气体的吸附机制具有重要意义。

煤吸附气体的能力受温度、压力、粒径、孔隙结构与变质程度等多种因素影响,例如:煤吸附 CH₄ 的吸附量随温度升高而显著下降^[4];常温常压条件下,温度一定时,煤吸附 CH₄ 的吸附量与压力呈正相关关系,压力一定时,吸附量与温度呈负相关关系^[5];煤吸附 CO₂ 的吸附曲线拟合参数随压力变化而变化^[6];煤样粒径增大,CO₂ 和 CH₄ 的吸附能力差异减小^[7];煤吸附 CH₄ 的吸附量随粒径减小略有增加^[8];煤的孔隙结构与官能团结构对煤吸附 CH₄ 有重要影响作用^[9];煤吸附 C₂H₄ 所引起的浓度变化不明显,C₂H₄ 突破、饱和的时间较短^[10];分子模拟结果表明:在低压区,褐煤和无烟煤吸附 C₂H₄ 的吸附能力很强^[11];C₂H₄ 在烟煤分子模型中,吸附为

物理吸附,且吸附势能和吸附熵随吸附量的增加而减小^[12];低阶煤孔隙率高、比表面积与孔体积大,吸附 C₂H₄ 的量^[13]。

综上所述,目前有关气体在煤层中的吸附研究集中于 CH₄ 与 CO₂ 气体,而煤自燃标志气体 C₂H₄ 在煤中的吸附特性研究较少,这与 C₂H₄ 气体有毒、有害特性所涉及的实验室安全有关。因此,笔者将以不同粒径的宁夏灵新矿不粘煤为研究对象,采用容量法,在试验条件为温度:30~60℃、压力:0.15~0.45 MPa 下,分析煤吸附 C₂H₄ 过程中吸附量、吸附速率与吸附热力学特征(吸附热、吸附表面自由能与吸附熵变)的变化,探究煤吸附 C₂H₄ 的吸附特性。

1 煤吸附 C₂H₄ 的吸附试验

1.1 煤样制备及孔隙结构分析

1.1.1 煤样制备

选取宁夏灵新煤矿不粘煤,破碎并筛选原煤,制备成〔20,40〕、〔40,60〕、〔60,80〕、〔80,100〕、〔100,120〕目等5种粒径的试验样品。将煤样置于真空干燥箱60℃的温度下干燥24h,称重后密封保存。

1.1.2 孔隙结构测定

利用液氮试验测定煤样的孔隙结构,各粒径煤样液氮吸附试验结果如图1所示;孔容孔径分布特征参数与比表面积特征参数见表1、表2。

表1 液氮吸附试验孔容孔径分布特征

Tab.1 Pore volume and aperture distribution characteristics of liquid nitrogen adsorption experiment

粒径/目	孔容/(mL·g ⁻¹)			总孔容/ (mL·g ⁻¹)	孔容比/%		
	中孔	过渡孔	微孔		中孔	过渡孔	微孔
〔20,40〕	0.002 9	0.005 1	0.004 3	0.012 3	23.44	40.08	38.97
〔40,60〕	0.003 6	0.005 9	0.006 4	0.015 9	22.64	37.11	40.25

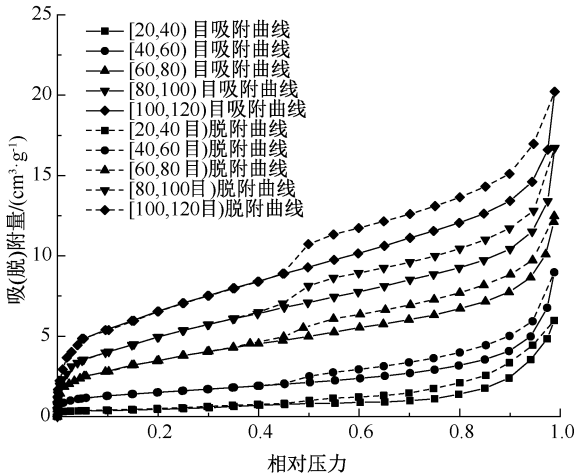
续表 1

粒径/目	孔容/(mL · g ⁻¹)			总孔容/ (mL · g ⁻¹)	孔容比/%		
	中孔	过渡孔	微孔		中孔	过渡孔	微孔
[60,80)	0.003 9	0.006 04	0.011 3	0.021 24	18.36	28.44	53.20
[80,100)	0.005 4	0.007 4	0.015 2	0.028	19.29	26.43	54.28
[100,120)	0.006 6	0.008 91	0.020 4	0.035 91	20.05	24.89	55.88

表 2 液氮吸附试验比表面积特征

Tab. 2 Specific surface area characteristics of liquid nitrogen adsorption experiment

粒径/目	孔比表面积/(m ² · g ⁻¹)			总比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	比表面积比/%		
	中孔	过渡孔	微孔		中孔	过渡孔	微孔
[20,40)	0.09	0.83	1.20	2.12	3.77	28.97	73.82
[40,60)	0.12	0.92	3.23	4.27	2.81	21.55	75.60
[60,80)	0.14	0.95	7.25	8.34	1.68	11.39	86.93
[80,100)	0.17	1.09	10.30	11.56	1.47	9.43	89.10
[100,120)	0.20	1.17	12.56	13.93	1.28	8.55	90.80



注:相对压力为氮气压力与氮气饱和蒸气压力的比值。

图 1 各煤样低压氮气(77K)吸(脱)附曲线

Fig. 1 Low pressure nitrogen (77K) adsorption/desorption curve of each coal sample

表 1 表明:煤样总孔容随粒径减小增加。试验煤样孔径分布微孔所占比例最高,均大于 38.97%,过渡孔次之,中孔所占的比例最小。煤样中孔、过渡孔和微孔孔容随粒径减小均逐渐增加;随粒径减小,微孔孔容占比显著增加,中孔和过渡孔孔容占比逐渐降低,说明煤的粉化作用会改变煤的孔隙结构,增加煤样总孔容,提高微孔所占比例。

表 2 表明:煤样总比表面积随粒径减小呈增加趋势。煤样中孔、过渡孔和微孔比表面积随粒径减小均呈增加趋势;随粒径减小,微孔比表面积占比显著增加,中孔和过渡孔比表面积占比逐渐降低,;煤的粉化作用改变煤的孔隙结构,增加煤总比表面积,提高微孔所占比例。

1.2 吸附试验原理

基于理想气体方程:

$$pV = NZRT \quad (1)$$

式中: p 为压强,MPa; V 为气体体积,cm³; N 为物质的量,mol; Z 为气体压缩因子; T 为气体热力学温度,K; R 为气体常数,8.314 J/(mol · K)。

使用容量法,设吸附条件为 T 为 303.15 ~ 333.15 K, p 为 0.15 ~ 0.45 MPa,并采用 He 为测试气体的体积法计算吸附量。

1.3 吸附试验装置

采用自主搭建的 C₂H₄ 吸附装置,包括气体供排系统、恒温吸附系统与数据采集系统,可测定不同温压下各煤样吸附 C₂H₄ 的吸附过程,试验装置如图 2 所示。

1.4 试验步骤

为保证试验安全与准确性,试验装置为一体式,以防止泄漏,试验前完成装置气密性检查。将干燥煤样称重 300 g 后加入样品缸中,试验装置抽真空。选取 He 为测试气体,利用直接法测定自由空间体积。逐级加压完成煤样对 C₂H₄ 等温吸附试验,记录试验过程中压力与温度。采集数据分析煤吸附 C₂H₄ 的吸附特性。

2 煤吸附 C₂H₄ 的吸附特性

2.1 煤吸附 C₂H₄ 的吸附量特性

图 3 为 303.15 ~ 333.15 K 条件下 5 种不同粒径煤样吸附 C₂H₄ 的吸附量随温度和压力的变化曲线。

由图 3 可知:在试验过程中,低温阶段吸附量与压力呈正比关系。主要因为煤表面分子处于不平衡的受力状态,当气体分子与固体表面发生碰撞或进入煤体内部空间时,在力场的作用下形成吸附。压

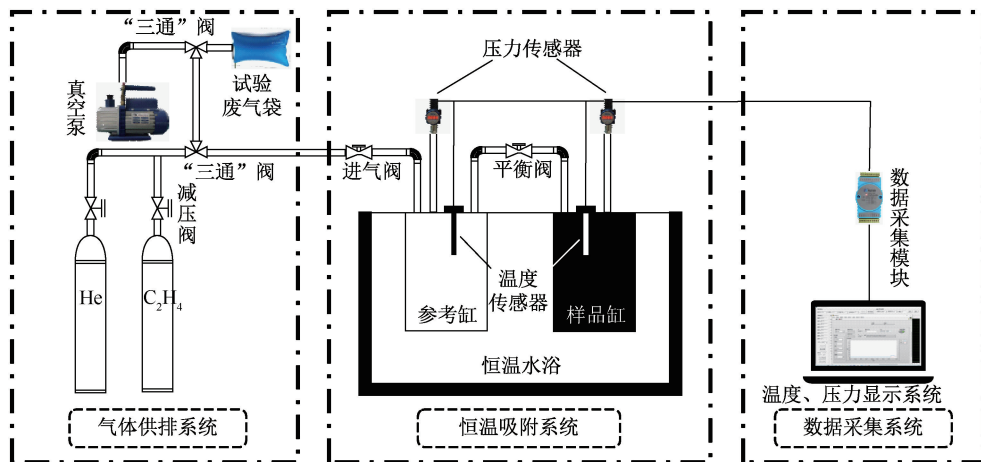


图 2 C₂H₄ 吸附装置

Fig. 2 Schematic diagram of C₂H₄ adsorption device

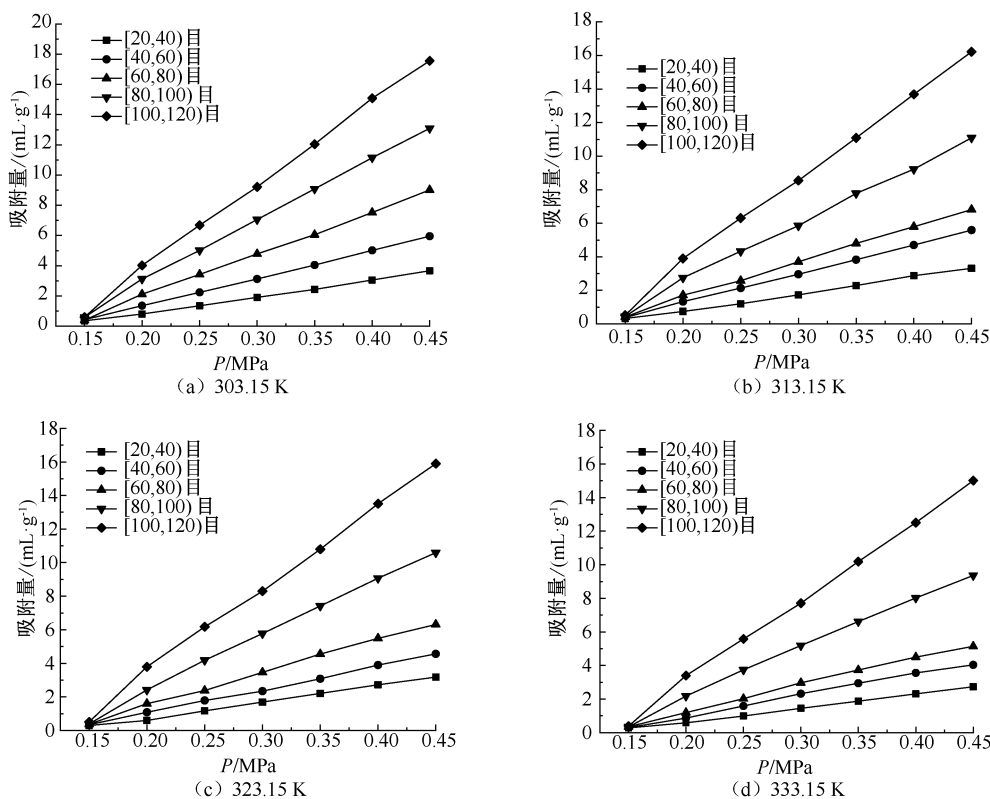


图 3 不同温度条件下各粒径煤样吸附 C₂H₄ 的吸附量随压力的变化

Fig. 3 Adsorption curve of C₂H₄ adsorption capacity with pressure of coal samples of different particle sizes under different temperature conditions

力越高 C₂H₄ 分子与煤体碰撞概率越高, 吸附量越大^[14]。随压力升高, 温度使各粒径煤样吸附量差异变大; 压力相同时, 吸附量随温度升高而减小。主要因为随温度升高, 分子间碰撞变得剧烈, 且分子能量大于吸附势能的概率变大, C₂H₄ 分子从煤中解吸的概率增加, 吸附量相应减小^[15]。同一温压条件下, 煤样粒径越小, 吸附量越多且增长速率越快, [80,

100)、[100, 120) 目煤样比 [20, 40)、[40, 60)、[60, 80) 目煤样相比吸附量随粒径变化量明显增加, 主要因为粒径越小, 比表面积越大, 煤样吸附 C₂H₄ 分子的空间越大, C₂H₄ 吸附量越多^[16]。

2.2 煤吸附 C₂H₄ 的吸附速率特性

江兆龙等^[17]将各解吸式中解吸参数替换为吸

附参数,发现仅有王佑安式^[18]与时间函数式^[19]符合实际意义,并对比两者得出时间函数式拟合效果更佳。所以本文选用时间函数式拟合分析煤吸附 C₂H₄ 的吸附速率。时间函数式如下:

$$a_1 = \frac{abt^c}{1 + bt^c} \quad (2)$$

式中: a_1 为 C₂H₄ 累计吸附量, mL/g; a 为 C₂H₄ 饱和吸附量, mL/g; b 为反映吸附速率常数, 1/h^c; t 为吸附时间, s; c 为常数, $c < 1$ 。

2.2.1 试验数据拟合结果

低温阶段时,在不同温度、压力为 0.15 MPa 条件下,各煤样吸附量随时间变化的拟合结果,如图 4 所示。

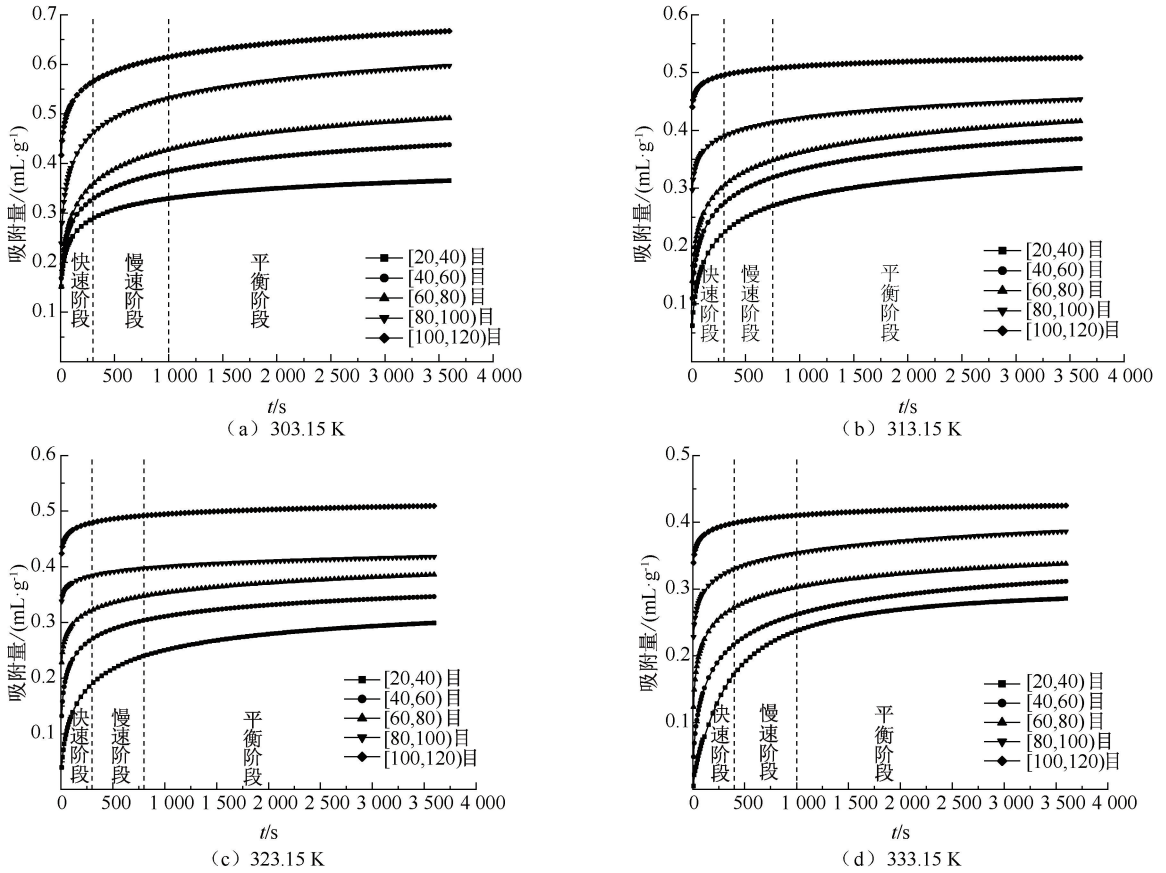


图 4 不同温度 0.15MPa 条件下各粒径煤样吸附 C₂H₄ 的吸附量随时间变化的拟合曲线

Fig. 4 Fitting curve of adsorption capacity of C₂H₄ adsorbed by coal samples with different particle sizes varying with time at different temperatures and 0.15 MPa

由图 4 可知:低温阶段随吸附时间增加,吸附过程由快速阶段进入慢速阶段,再进入平衡阶段。主要因为随时间推移,C₂H₄ 进入较小孔隙与从裂缝扩散到煤基质的距离更长,进而出现平衡阶段^[20]。吸附曲线初始阶段的斜率大,随时间增加逐渐降低,斜率大小与吸附速率呈正比关系。对比相同温压条件下各粒径煤样的吸附曲线发现,煤样粒径越小,吸附速率越快,进入平衡阶段所需时间越短。主要因为随粒径减小,中、大孔的孔隙体积增大、数量增加,导致气体扩散通道的平均长度减小,扩散阻力降低,速率增加^[21]。

2.2.2 不同压力与粒径对吸附速率的影响

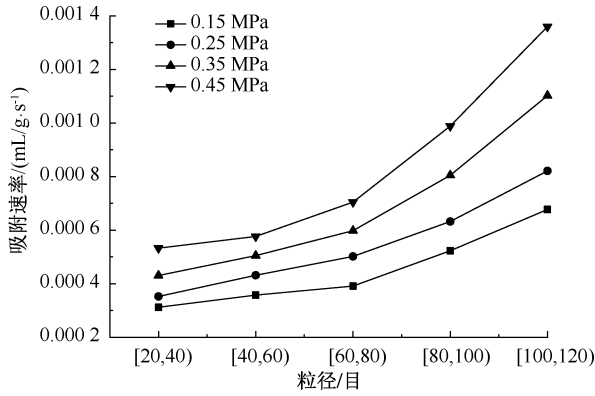
各粒径煤样在 30 °C 条件下,平衡压力为 0.15、

0.25、0.35、0.45 MPa 时,第 1 分钟^[22] C₂H₄ 吸附的平均速率,如图 5 所示。各煤样第 1 分钟 C₂H₄ 吸附平均速率见表 3。

表 3 各粒径煤样第一分钟 C₂H₄ 吸附平均速率
Tab. 3 Average adsorption rate of C₂H₄ in the first minute of coal samples of each particle size

粒径/目	吸附平均速率/(mL · g ⁻¹ · s ⁻¹)
[20,40)	3.12×10 ⁻⁴ ~ 5.32×10 ⁻⁴
[40,60)	3.57×10 ⁻⁴ ~ 5.76×10 ⁻⁴
[60,80)	3.91×10 ⁻⁴ ~ 7.05×10 ⁻⁴
[80,100)	5.231×10 ⁻⁴ ~ 9.88×10 ⁻⁴
[100,120)	6.77×10 ⁻⁴ ~ 1.36×10 ⁻³

由图 5 可知:低温阶段相同温度各平衡压力第

图5 各粒径煤样的第1分钟 C₂H₄ 吸附平均速率Fig. 5 Average adsorption rate of C₂H₄ in the first minute of coal samples with different particle sizes

1分钟 C₂H₄ 吸附平衡速率均随粒径减小逐渐增加;同一粒径煤样,平衡压力越大吸附速率越大。主要因为粉化作用对煤的改造效果越大,孔隙结构会越发育,C₂H₄ 运移路径更简单,吸附速率越大^[22]。

2.3 煤对 C₂H₄ 热力学分析

2.3.1 煤对 C₂H₄ 等量吸附热特征

通过 Clausius-Clapeyron 方程^[23-24] 计算等量吸附热:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (3)$$

式中: P 为吸附达到平衡处压力, kPa (取对数时作无量纲化处理,即 $\ln P/\text{kPa}$,下同); q_{st} 为等量吸附热, kJ/mol。

将式(3)积分,得出:

$$\ln P = -\frac{q_{st}}{RT} + c \quad (4)$$

研究表明: $\ln P$ 与等量吸附量 (n , mmol/g) 正相关^[25]:

$$\ln P = k_1 n + c \quad (5)$$

式中 k_1 为拟合曲线斜率。

根据吸附试验得出 C₂H₄ 吸附量,通过线性拟合得到各煤样 $\ln P$ 值,并考虑温度变化,得出 C₂H₄ 等量吸附热。

由式(4)可知: $\ln P$ 与 T^{-1} 呈线性关系,可将式(4)改写,得出:

$$\ln P = k_2 T^{-1} + C_3 \quad (6)$$

式中 k_2 为拟合曲线斜率。基于式(4)一式(6)得出 C₂H₄ 等量吸附热计算式:

$$q_{st} = -k_2 R \quad (7)$$

根据 [20,40)、[40,60)、[60,80)、[80,100)、

[100,120) 目煤样 C₂H₄ 的等温吸附试验数据,以 $\ln P/\text{kPa}$ 对吸附量 n 作图,如图6所示。拟合 $\ln P-n$ 数据点行,拟合关系式参照式(5)为 $\ln P = An + B$ (A 为拟合曲线斜率; B 为拟合曲线截距),结果见表4。

表4 各粒径煤样吸附 C₂H₄ 过程中 $\ln P-n$ 拟合结果Tab. 4 $\ln P-n$ fitting results during the adsorption of C₂H₄ in coal samples of various particle sizes

粒径/目	温度/℃	A	B	拟合优度
[20,40)	30	6.97	5.04	0.96
	40	7.19	5.09	0.96
	50	7.42	5.10	0.96
	60	8.48	5.11	0.95
[40,60)	30	4.24	5.03	0.98
	40	4.50	5.06	0.98
	50	5.49	5.06	0.98
[60,80)	30	2.82	5.04	0.98
	40	3.58	5.07	0.99
	50	3.93	5.06	0.96
[80,100)	30	1.95	5.03	0.99
	40	2.30	5.04	0.99
	50	2.34	5.05	0.99
[100,120)	30	1.39	5.07	0.98
	40	1.51	5.07	0.98
	50	1.58	5.07	0.98
	60	1.67	5.09	0.98

根据表4拟合结果,选取吸附量为 0.05、0.15、0.35、0.55、0.75 mmol/g (覆盖整个吸附过程)。计算不同吸附量对应的 $\ln P$ 值,以 $\ln P$ 对 T^{-1} 作图,拟合关系如图7所示。

根据图7拟合关系,计算式(6)中 k_2 值。将 k_2 值代入式(7),计算不同粒径煤样对 C₂H₄ 升压吸附过程中,视吸附量在 0.05~0.75 mmol/g 时等量吸附热,结果见表5。各粒径煤样对 C₂H₄ 等量吸附热变化曲线,如图8所示。

由表5与图8可知:低温阶段各粒径煤样吸附 C₂H₄ 的等量吸附热均未超过 42 kJ/mol,属于物理吸附^[26]。吸附过程中,随吸附量升高等量吸附热增大。同一吸附量下,煤样粒径越小,等量吸附热越小,吸附能力越强。[80,100)目与[100,120)目煤样较[20,40)、[40,60)与[60,80)目煤样相比,等量吸附热明显减小,主要因为煤样粒径越小,比表面积越大,煤对 C₂H₄ 吸附能力增强,煤对 C₂H₄ 吸附所需能量减小,等量吸附热减小^[27]。

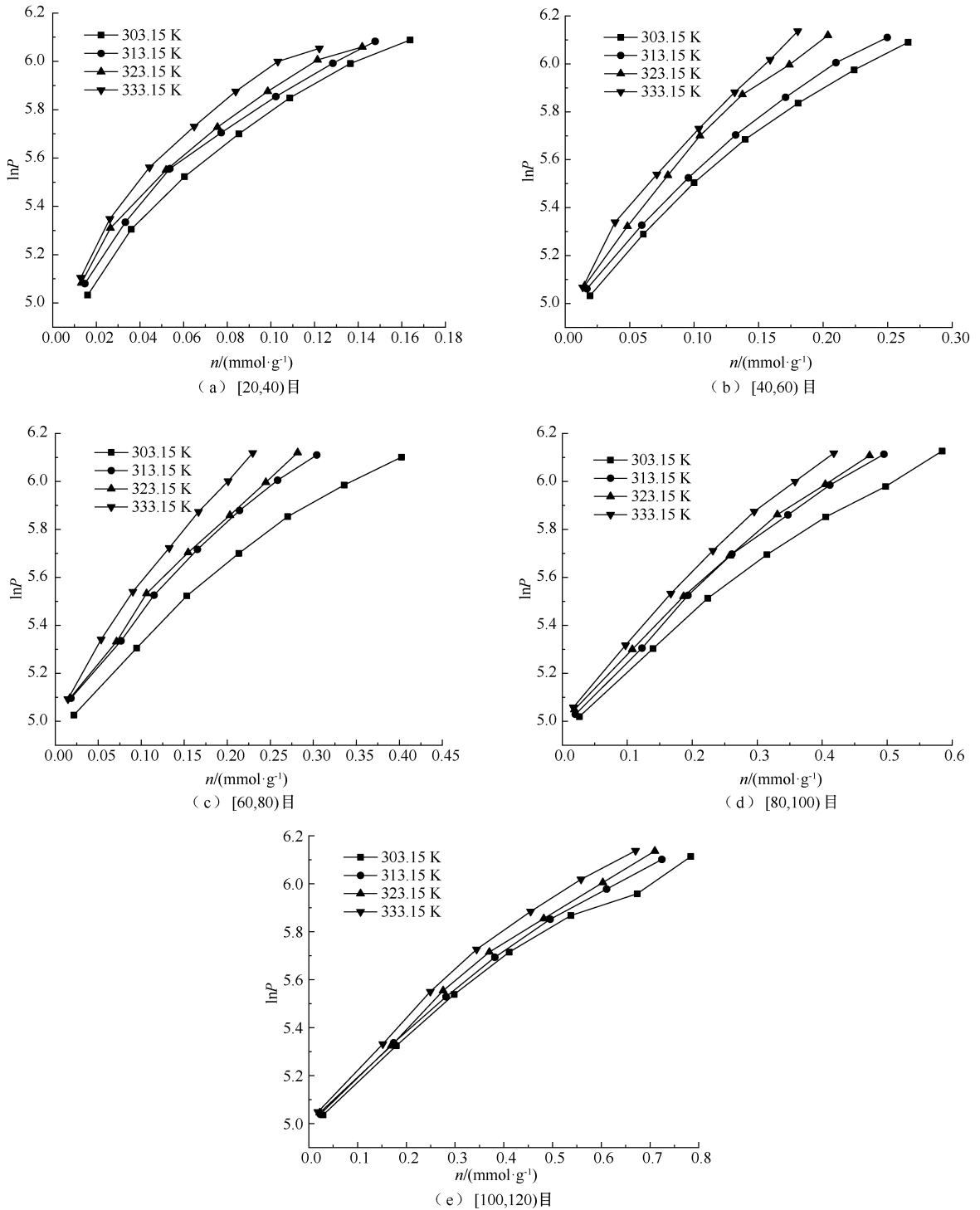


图6 各粒径煤样吸附 C₂H₄ 过程中 lnP-n 关系

Fig. 6 lnP-n relationship during adsorption of C₂H₄ in coal samples of each particle size

2.3.2 煤对 C₂H₄ 吸附表面自由能特性

研究^[28-30]表明:由煤对 C₂H₄ 吸附所引起的表面张力降低,选用吉布斯方程描述为:

$$-d\sigma = RT\Gamma d(\ln P_2) \quad (8)$$

式中: σ 为表面张力, J/m²; Γ 为表面过量浓度, mol/m²; P_2 为吸附达到平衡处压力, MPa。

表5 各粒径煤样对 C₂H₄ 等量吸附热

Tab. 5 Equivalent adsorption heat of C₂H₄ on coal samples with different particle sizes

粒径/目	等量吸附热/(kJ·mol ⁻¹)	平均值/(kJ·mol ⁻¹)
[20,40]	4.02~40.23	20.91
[40,60]	3.62~37.92	19.19
[60,80]	3.31~31.83	16.59

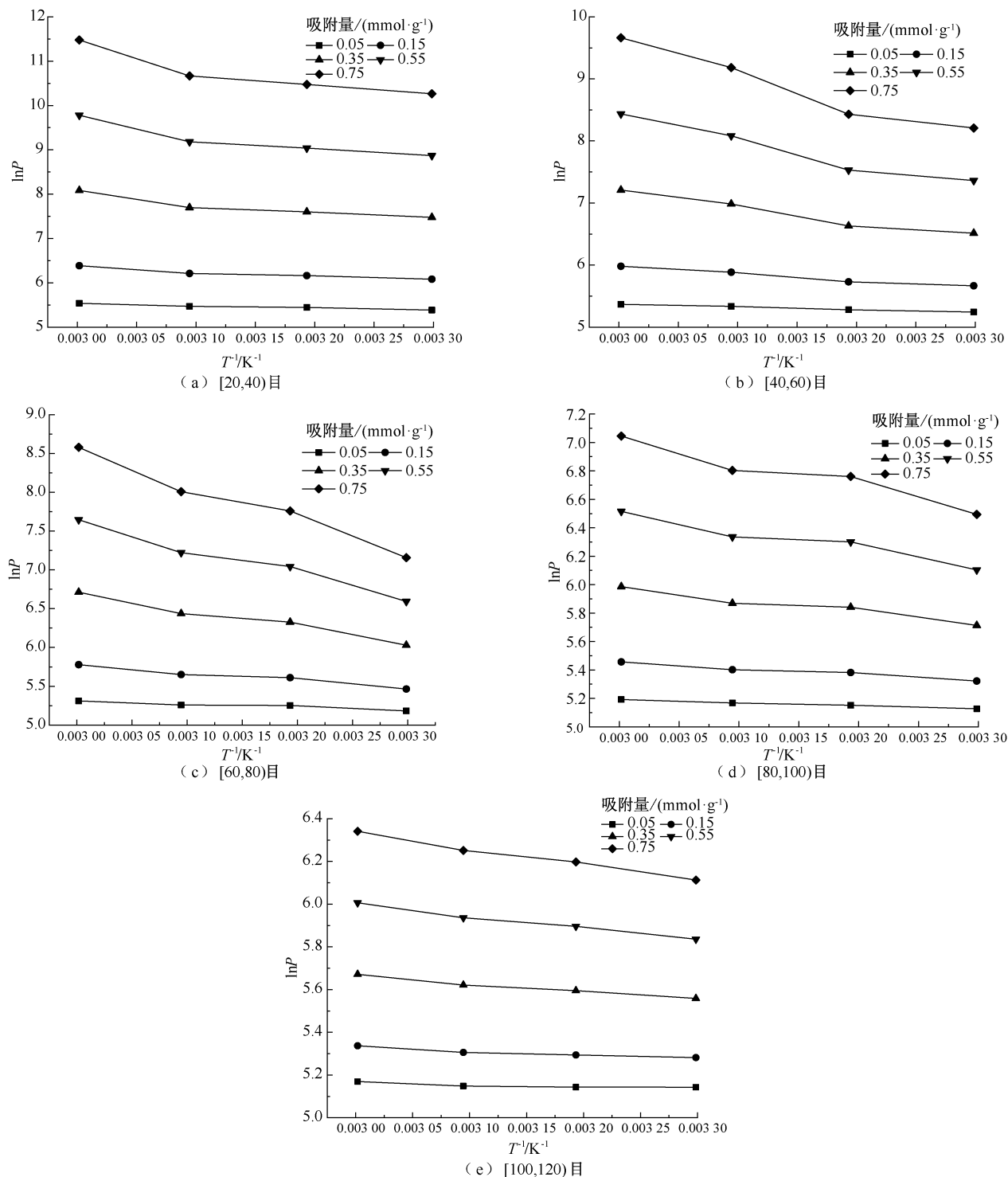


图 7 各粒径煤样吸附 C₂H₄ 过程中 lnP-T⁻¹ 关系

Fig. 7 lnP-T⁻¹ relationship during adsorption of C₂H₄ in coal samples of each particle size

续表 5

粒径/目	等量吸附热/(kJ·mol ⁻¹)	平均值/(kJ·mol ⁻¹)
[80,100)	1. 77~14. 25	7. 74
[100,120)	0. 69~6. 20	3. 21

$$\Gamma = \frac{V_1}{ew} \quad (9)$$

式中:V₁ 为 C₂H₄ 吸附体积,L;e 为标准状况下气体摩尔体积常数,22.4 L/mol;w 为煤样的比表面积,m²/g。

吸附体积 V₁ 可用 Langmuir 方程确定,本文试

Γ 实际是煤表面与内部 C₂H₄ 的浓度差^[29]:

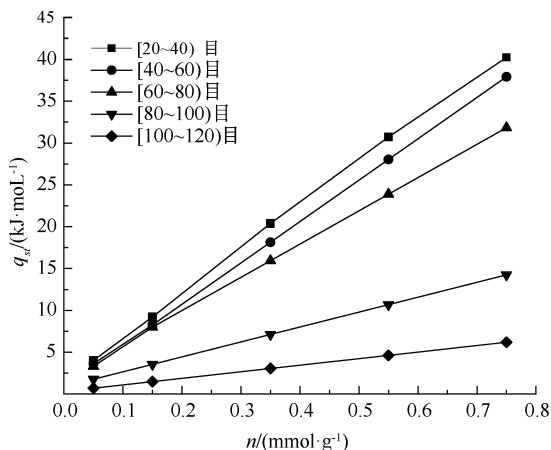


图8 各粒径煤样吸附 C₂H₄ 的等量吸附热变化曲线
Fig.8 Change curves of adsorption heat for C₂H₄ by coal samples with different particle sizes

验压力小于 0.5 MPa,为低压环境,传统 Langmuir 方程拟合效果较差,故引入修正 Langmuir 方程^[31]:

$$V_1 = \frac{V_0 f P_2^{1-g}}{1 + f P_2^{1-g}} \quad (10)$$

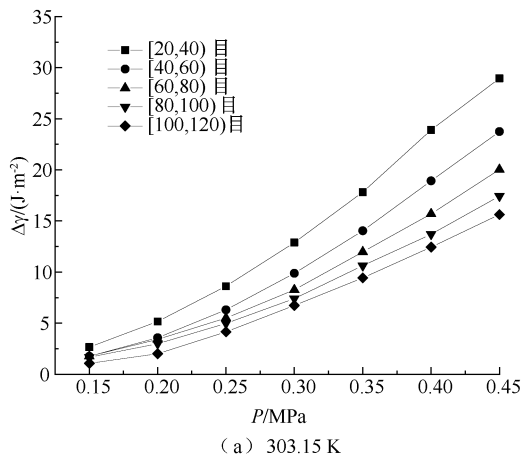
式中: V_0 为单层饱和吸附体积, L ; f 为吸附平衡常数, MPa^{-1} ; g 为压力 P_2 的修正系数。

将式(9)、式(10)代入式(8)并积分为:

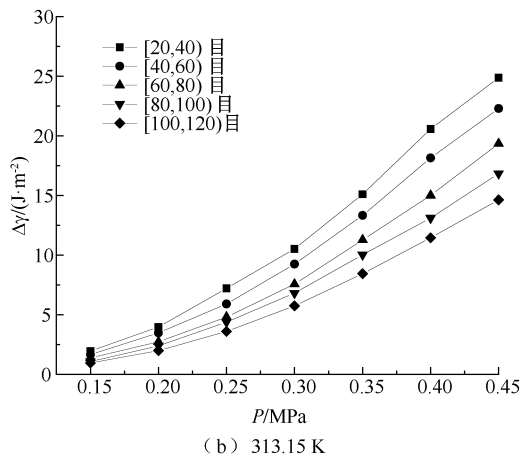
$$\Delta\gamma = \frac{V_0 f T}{(1-g)ew} \ln(1 + f P_2^{1-g}) \quad (11)$$

式中 $\Delta\gamma$ 为因气体吸附引起的煤表面自由能降低值, J/m^2 。

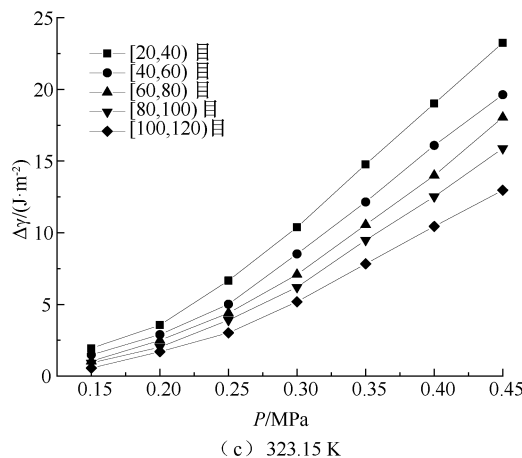
不同温度下各粒径煤样对 C₂H₄ 吸附表面自由能总降低值,如图9所示。



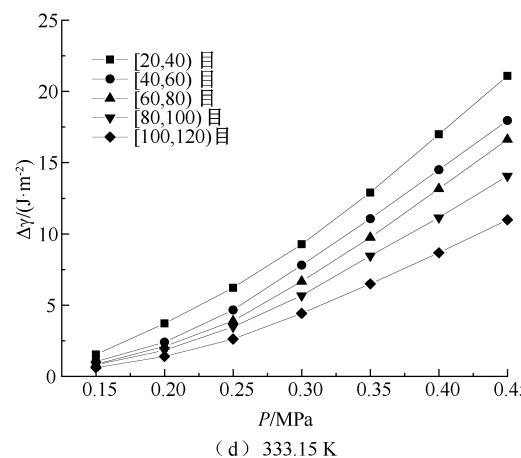
(a) 303.15 K



(b) 313.15 K



(c) 323.15 K



(d) 333.15 K

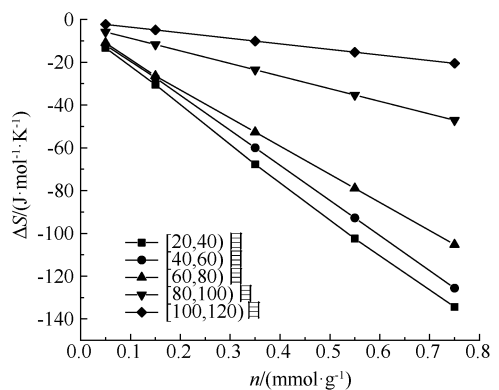
图9 不同温度条件下各粒径煤样吸附 C₂H₄ 的吸附表面自由能总降低值

Fig.9 Total reduction of C₂H₄ adsorption surface free energy of coal samples with different particle sizes at different temperatures

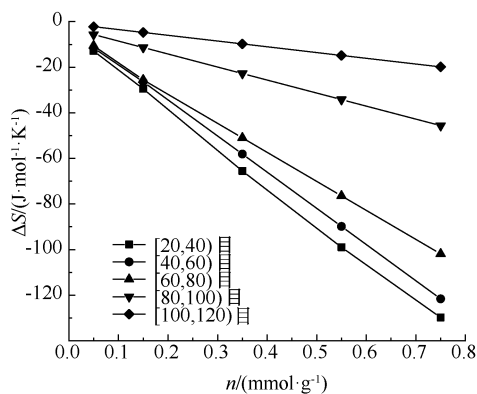
图9表明:低温阶段等温吸附过程中,随压力升高,煤样对 C₂H₄ 吸附表面自由能降低值越大,随煤样粒径减小自由能降低值逐渐减小。因当吸附体积

与温度一定条件下,煤体表面 C₂H₄ 分子覆盖度与煤样粒径呈正比关系,煤样粒径越大,煤体表面与 C₂H₄ 分子作用越弱。煤样比表面积与煤样粒径呈

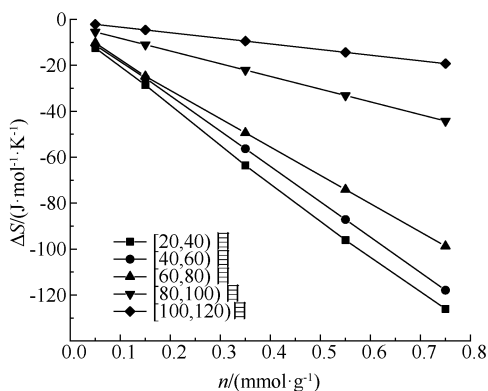
反比关系,粒径越大,吸附能力越弱^[32]。相同条件下煤样粒径越大,达到相同 C₂H₄ 吸附体积所需平衡压力值越大,表面自由能降低值越高。煤样粒径相同条件下,温度越高,煤样对 C₂H₄ 吸附自由能降低值逐渐减小。主要因为随温度升高 C₂H₄ 分子的热运动能增加,煤体表面与 C₂H₄ 分子产生碰撞概率增加,C₂H₄ 分子更不易被煤体表面捕获^[33]。因此,以吸附态赋存的 C₂H₄ 分子更少,吸附自由能降低值减小。



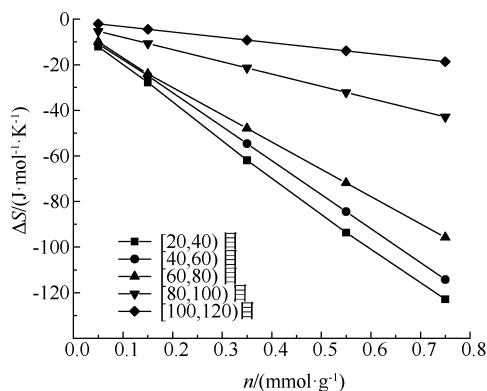
(a) 303.15 K



(b) 313.15 K



(c) 323.15 K



(d) 333.15 K

图 10 不同温度条件下各粒径煤样吸附 C₂H₄ 的吸附熵Fig. 10 Adsorption entropy of C₂H₄ on coal samples with different particle sizes at different temperatures

图 10 表明:低温阶段各粒径煤样对 C₂H₄ 吸附熵均为负值,煤对 C₂H₄ 吸附为放热过程^[27]。熵值随吸附量增大而增大;C₂H₄ 在不同粒径煤样吸附发生从气相到固相的变化,煤对 C₂H₄ 的吸附过程中 C₂H₄ 分子在煤表面排列更有序、C₂H₄ 分子自由度减小^[35]。煤对 C₂H₄ 吸附熵值随温度升高逐渐减小,因温度越高 C₂H₄ 分子的热运动加快,混乱程度降低,煤样吸附能力下降,吸附熵损失降低^[32]。吸附量相同条件下,煤样粒径越大,吸附熵值越大。因粒径越大吸附能力越差,达到相同吸附量所需压力越大,C₂H₄ 分子自由度增大,熵值随之增大^[32]。

2.3.3 煤对 C₂H₄ 吸附熵

煤对 C₂H₄ 的吸附熵变为^[34]:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta \sigma}{T} \quad (12)$$

式中:ΔS 为吸附熵变, J/(mol·K); ΔH 为吸附焓变, ΔH = -q_{st}, J/mol。

选取吸附量为 0.05、0.15、0.35、0.55、0.75 mmol/g, 计算不同温度条件下,各粒径煤样吸附熵,不同温度条件下各粒径煤样对 C₂H₄ 吸附熵如图 10 所示。

3 结 论

1) 低温阶段煤吸附 C₂H₄ 的吸附特性试验表明:压力升高,煤样粒径减小,C₂H₄ 吸附量均增大;温度升高,C₂H₄ 吸附量减小。各粒径煤样中,30℃条件下[80,100]、[100,120]目煤样 C₂H₄ 吸附量与其余粒径相比大幅增加,且不同温压情况下均存在此情况。

2) 采用时间函数式拟合试验数据,结果表明:低温阶段相同温压条件下,吸附过程由快速进入慢速再进入平衡阶段。吸附快速阶段,煤样粒径越小,

吸附速率越大;吸附平衡阶段,各煤样吸附速率近乎相同,均趋近于0。

3) 计算表明:低温阶段 C_2H_4 等量吸附热为 0.69~40.23 kJ/mol,均小于 42 kJ/mol,属于物理吸附。等量吸附热随吸附量增大而增大;吸附量相同,粒径越

小, C_2H_4 等量吸附热越小。压力和粒径与表面自由能降低值呈正比。粒径相同,温度与自由能降低值呈反比。各粒径煤样对 C_2H_4 吸附熵均为负值,熵值随吸附量增大而增大、随温度升高逐渐减小;吸附量相同条件下,煤样粒径越大,吸附熵值越大。

参 考 文 献

- [1] LI Zongxiang, ZHANG Mingqian, YANG Zhibin, et al. Division of coal spontaneous combustion stages and selection of indicator gases[J]. *PloS One*, 2022, 17(4): 214–221.
- [2] 谭波,邵壮壮,郭岩,等. 基于指标气体关联分析的煤自燃分级预警研究[J]. *中国安全科学学报*, 2021, 31(2): 33–39.
TAN Bo, SHAO Zhuangzhuang, GUO Yan, et al. Research on grading and early warning of coal spontaneous combustion based on correlation analysis of index gas[J]. *China Safety Science Journal*, 2021, 31(2): 33–39.
- [3] NIU Huiyong, DENG Xiangling, LI Shilin, et al. Experiment study of optimization on prediction index gases of coal spontaneous combustion[J]. *Journal of Central South University*, 2016, 23(9): 2 321–2 328.
- [4] ZHU Chuanjie, REN Jie, WAN Jiamin, et al. Methane adsorption on coals with different coal rank under elevated temperature and pressure[J]. *Fuel*, 2019, 254(10): 1 115 686–1 115 693.
- [5] 马树俊,王兆丰,任浩洋,等. 低温变温条件下煤吸附瓦斯过程研究[J]. *中国安全科学学报*, 2019, 29(10): 124–129.
MA Shujun, WANG Zhaofeng, REN Haoyang, et al. Study on gas adsorption process of coal under the condition of low temperature and temperature change[J]. *China Safety Science Journal*, 2019, 29(10): 124–129.
- [6] OZDEMIR E. Dynamic nature of supercritical CO_2 adsorption on coals[J]. *Adsorption*, 2017, 23(1): 25–36.
- [7] FENG Yanyan, YANG Wen, CHU Wei. Coalbed methane adsorption and desorption characteristics related to coal particle size[J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(6): 068 102–068 109.
- [8] QIU Feng, LIU Dameng, CAI Yidong, et al. Methane adsorption interpreting with adsorption potential and its controlling factors in various rank coals[J]. *Processes*, 2020, 8(4): 390–397.
- [9] YANG Hong, BI Wenyan, ZHANG Yugui, et al. Effect of tectonic coal structure on methane adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): DOI:10.1016/j.jece.2021.106294.
- [10] WOJTACHA-RYCHTER K, SMOLINSKI A. A study of dynamic adsorption of propylene and ethylene emitted from the process of coal self-heating[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 18 277–18 291.
- [11] ZHANG Jing, WANG Jiren, ZHANG Chunhua, et al. Molecular simulation of $C_2H_4/CO_2/N_2/O_2$ adsorption characteristics in lignite and anthracite[J]. *AIP Advances*, 2021, 11(8): 085 205–085 214.
- [12] 文虎,刘名阳,唐瑞,等. C_2H_4 在烟煤中吸附的分子模拟研究[J]. *煤矿安全*, 2023, 54(4): 77–82.
WEN Hu, LIU Mingyang, TANG Rui, et al. Molecular simulation study on adsorption of C_2H_4 in bituminous coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2023, 54(4): 77–82.
- [13] DUDZINSKA A. Analysis of adsorption and desorption of ethylene on hard coals[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 4 951–4 958.
- [14] LI Xiangchun, LI Zhongbei, REN Ting, et al. Effects of particle size and adsorption pressure on methane gas desorption and diffusion in coal[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2019, 12(24): 794–801.
- [15] PAN Jienan, HOU Quanlin, JU Yiwen, et al. Coalbed methane sorption related to coal deformation structures at different temperatures and pressures[J]. *Fuel*, 2012, 102(12): 760–765.
- [16] DUDZINSKA A. Analysis of sorption and desorption of unsaturated hydrocarbons: ethylene, propylene and acetylene on hard coals[J]. *Fuel*, 2019, 246(6): 232–243.
- [17] 江兆龙,周禹军,刘伟,等. 煤对 CO_2 , N_2 和 CH_4 的吸附速率经验公式与异同性研究[J]. *中国安全生产科学技术*, 2020, 16(9): 83–88.
JIANG Zhaolong, ZHOU Yujun, LIU Wei, et al. Study on empirical formula and heterogeneity for adsorption rate of CO_2 , N_2 and CH_4 by coal[J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2020, 16(9): 83–88.
- [18] 王佑安,杨思敬. 煤和瓦斯突出危险煤层的某些特征[J]. *煤炭学报*, 1980, 5(1): 47–53.
WANG Youan, YANG Sijing. Some characteristics of coal seams with hazard of outburst[J]. *Journal of China Coal Society*, 1980, 5(1): 47–53.
- [19] 秦跃平,王健,罗维,等. 定压动态瓦斯解吸规律实验[J]. *辽宁工程技术大学学报:自然科学版*, 2012, 31(5): 581–585.
QIN Yueping, WANG Jian, LUO Wei, et al. Experiment of dynamic gas desorption under constant pressure[J]. *Journal of Liaoning Technical University: Natural Science*, 2012, 31(5): 581–585.
- [20] YI Minghao, CHENG Yuanping, WANG Zhenyang, et al. Effect of particle size and adsorption equilibrium time on pore

- structure characterization in low pressure N_2 adsorption of coal: an experimental study[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(10): 4 275–4 281.
- [21] 刘彦伟,刘明举. 粒度对软硬煤粒瓦斯解吸扩散差异性的影响[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(3): 579–587.
LIU Yanwei, LIU Mingju. Effect of particle size on difference of gas desorption and diffusion between soft coal and hard coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(3): 579–587.
- [22] 赵伟. 粉化煤体瓦斯快速扩散动力学机制及对突出煤岩的输运作用[D]. 北京. 中国矿业大学(北京), 2018.
ZHAO Wei. Diffusion dynamics of rapid desorption of gas from pulverized coal and its influence on transporting coal and rock in outbursts[D]. Beijing. China University of Mining and Technology (Beijing), 2018.
- [23] 郑青榕, BIRKETT G, DO D D. 甲烷在活性炭上吸附的实验及理论分析[J]. *天然气化工*, 2009, 34(1): 41–45.
ZHENG Qingrong, BIRKETT G, DO D D. Theoretical and experimental analysis of methane adsorption on activated carbon[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2009, 34(1): 41–45.
- [24] LIU Dameng, ZOU Zhuo, CAI Yidong, et al. An updated study on CH_4 isothermal adsorption and isosteric adsorption heat behaviors of variable rank coals [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 89(4): 103 899–103 906.
- [25] 刘盛东, 梁运培, 魏进涛, 等. 煤的等温吸附曲线对比研究[J]. *煤矿安全*, 2016, 47(10): 13–16.
LIU Shengdong, LIANG Yunpei, WEI Jintao, et al. Comparative study on isothermal adsorption curve of coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2016, 47(10): 13–16.
- [26] 吕兆兰, 宁正福, 王庆, 等. 甲烷在页岩黏土矿物中吸附行为的分子模拟[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(10): 3 117–3 124.
LYU Zhaolan, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Molecular simulation of methane adsorption behavior on clay minerals in shale[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(10): 3 117–3 124.
- [27] LI Haijian, WANG Shengcheng, ZENG Qiang, et al. Effects of pore structure of different rank coals on methane adsorption heat[J]. *Processes*, 2021, 9(11): 1 971–1 978.
- [28] 贾廷贵, 李瑛, 曲国娜, 等. 不同变质程度煤样化学结构特征 FTIR 表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(11): 3 363–3 369.
JIA Tinggui, LI Xun, QU Guona, et al. FTIR characterization of chemical structures characteristics of coal samples with different metamorphic degrees[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(11): 3 363–3 369.
- [29] YUAN Junhong, ZHANG Hong, GUO Yuliang, et al. Thermodynamic properties of high-rank tectonically deformed coals during isothermal adsorption[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2017, 10(13): 278–285.
- [30] 简阔, 张玉贵, 赫少攀, 等. 构造煤甲烷吸附表面能研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2014, 42(1): 31–34, 39.
JIAN Kuo, ZHANG Yugui, HE Shaopan, et al. The surface energy of methane adsorption of tectonic coal[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2014, 42(1): 31–34, 39.
- [31] 唐明云, 张海路, 段三壮, 等. 基于 Langmuir 模型温度对煤吸附解吸甲烷影响研究[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(5): 182–189.
TANG Mingyun, ZHANG Hailu, DUAN Sanzhuang, et al. Study on effect of temperature on methane adsorption and desorption in coal based on Langmuir model[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(5): 182–189.
- [32] 李晓疆, 蔚文斌, 贾永勇, 等. 不同粒径下煤样瓦斯吸附热力学特性影响实验研究[J]. *矿业安全与环保*, 2017, 44(6): 25–30.
LI Xiaojiang, WEI Wenbin, JIA Yongyong, et al. Experimental study on effect of thermodynamic characteristics of gas adsorption of coal samples with different particle sizes[J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2017, 44(6): 25–30.
- [33] 李兵, 薛建明, 许月阳, 等. SO_2 在活性炭上的吸附平衡、动力学及热力学研究[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(10): 2 100–2 106.
LI Bing, XUE Jianming, XU Yueyang, et al. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of SO_2 adsorption on activated carbon[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(10): 2 100–2 106.
- [34] DUAN Shuo, GU Min, DU Xidong, et al. Adsorption equilibrium of CO_2 and CH_4 , and their mixture on Sichuan Basin shale[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30: 2 248–2 256.
- [35] DU Xidong, CHENG Yugang, LIU Zhenjian, et al. CO_2 and CH_4 adsorption on different rank coals: a thermodynamics study of surface potential, Gibbs free energy change and entropy loss[J]. *Fuel*, 2021, 283(1): 118 886–118 893.

作者简介: 文虎 (1972—), 男, 新疆石河子人, 博士, 教授, 主要从事煤炭自燃机制、预测与防治技术和安全工程及技术等方面的研究。E-mail: wenh@ xust. edu. cn。

