

中文引用格式:贺姝静,彭程阳,康建宏,等. 分子视角下煤对 O₂/CH₄ 混合气体的竞争吸附研究[J]. 中国安全科学学报,2025,35(1):137-145.

英文引用格式:HE Shujing, PENG Chengyang, KANG Jianhong, et al. Study on competitive adsorption of O₂/CH₄ mixed gas by coal from molecular perspective [J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(1): 137-145.

分子视角下煤对 O₂/CH₄ 混合气体的竞争吸附研究*

贺姝静, 彭程阳**, 康建宏 教授, 张耕显

(中国矿业大学 安全工程学院, 江苏 徐州 221116)

中图分类号: X936

文献标志码: A

DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2025.01.0485

基金项目: 国家自然科学基金资助(52274240, 52227901); 江苏高校“青蓝工程”项目(苏教师函(2021)11号); 江苏省研究生科研创新计划项目(KYCX24_2934); 中国矿业大学研究生创新计划项目(2024WLKXJ163)。

【摘要】 为深刻理解煤表面对 O₂/CH₄ 混合气体的竞争吸附特性, 基于巨正则蒙特卡罗法(GCMC)分析煤表面孔隙分布和化学结构; 采用分子模拟研究不同浓度、不同压力、不同温度下 O₂/CH₄ 混合气体竞争吸附过程中的吸附量和吸附热变化特征, 并通过吸附选择性揭示 O₂/CH₄ 混合气体在煤表面的竞争吸附机制。结果表明: O₂ 与 CH₄ 浓度比为 7/3 时, 二者的等温吸附曲线接近; 不同条件下 O₂ 与 CH₄ 的积分吸附热相差不大, O₂ 约 19.5~20.0 J/g, CH₄ 约 24.0~24.8 J/g; 当 O₂ 与 CH₄ 浓度比为 7/3~2/8 时, O₂ 的积分吸附热大于 CH₄; 随着温度升高, O₂ 与 CH₄ 的吸附量均减少, 且 O₂ 对 CH₄ 的吸附选择性增大, 气体压力对竞争吸附的影响减弱; 低气体压力条件下, CH₄ 比 O₂ 吸附速率更快, 当混合气体总压增加时, CH₄ 比 O₂ 先达到饱和吸附; 随着混合气体中 O₂ 浓度的增加, O₂ 对 CH₄ 的吸附选择性呈现降低趋势, 但 CH₄ 的吸附竞争力始终优先于 O₂。

【关键词】 煤; O₂/CH₄ 混合气体; 竞争吸附; 吸附热; 分子模拟

Study on competitive adsorption of O₂/CH₄ mixed gas by coal from molecular perspective

HE Shujing, PENG Chengyang, KANG Jianhong, ZHANG Gengxian

(School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology,
Xuzhou Jiangsu 221116, China)

Abstract: To deeply understand the competitive adsorption characteristics of O₂/CH₄ gas mixtures on the coal surface, the pore distribution and chemical structure of the coal surface were analyzed using the Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) method. Molecular simulation was used to investigate adsorption capacity and heat variations during the competitive adsorption of O₂/CH₄ gas mixtures under varying concentrations, pressures, and temperatures. Moreover, the competitive adsorption mechanism of O₂/CH₄ gas mixtures on the coal surface was revealed by adsorption selectivity. The results indicated that the isothermal adsorption curves were identical when the concentration ratio of O₂ to CH₄ was 7/3. The integrated adsorption heat under different conditions was approximately 19.5–20.0 J/g for O₂ and 24.0–

* 文章编号: 1003-3033(2025)01-0137-09; 收稿日期: 2024-08-16; 修稿日期: 2024-10-22

** 通信作者: 彭程阳(2000—), 男, 湖南湘潭人, 博士研究生, 研究方向为煤岩动力学与瓦斯灾害防治。E-mail: pcy@cumt.edu.cn.

24.8 J/g for CH₄. When the concentration ratio of O₂ to CH₄ ranged between 7/3 and 2/8, the integrated adsorption heat of O₂ was higher than that of CH₄. The increased temperature decreased the adsorption capacity of both gases but increased the adsorption selectivity of O₂ to CH₄. Moreover, the effect of gas pressure on competitive adsorption weakened with pressure increase. CH₄ adsorbed faster than O₂ under low gas pressures, and CH₄ reached saturation adsorption earlier than O₂ when the total pressure increased. When the O₂ concentration in the gas mixtures increased, the adsorption selectivity of O₂ for CH₄ decreased. However, CH₄ consistently showed higher adsorption competitiveness than O₂.

Keywords: coal; O₂/CH₄ gas mixtures; competitive adsorption; adsorption heat; molecular simulation

0 引言

我国能源结构以化石能源为主,煤炭储量占世界总储量的11%,一次能源消费结构中煤炭至关重要^[1]。煤是具有孔-裂隙双重结构的多孔固体介质^[2],煤中吸附瓦斯可以占到总瓦斯含量的80%~90%,而O₂的存在会增大煤自燃和瓦斯爆炸的潜在威胁^[3]。矿井采空区存在大量遗煤和含O₂漏风风流,当采空区遗煤的残余瓦斯含量较高时,瓦斯对煤氧复合反应的影响不容忽视。在煤体残余瓦斯的缓慢解吸阶段,残余CH₄气体解吸能力减弱,O₂会在浓度梯度作用下侵入煤基质并占据暴露出的吸附空位,该阶段内CH₄与O₂的物理竞争吸附引起的置换效应起到关键作用,煤氧复合反应进入有利的发展阶段^[4]。煤体的升温以及气体组分占比分压变化进一步影响煤表面气体吸附,吸附热也随之变化,进而影响煤自燃过程。因此,研究煤对O₂/CH₄混合气体的竞争吸附解吸热力学特性对煤矿灾害防治具有重要的实际意义。

国内外学者利用经典 Clausius-Clapeyron 方程结合特定的吸附模型,推导不同形式的吸附热模型。ASKALANY 等^[5]基于 D-A 吸附模型推导了等量吸附热的表达式。XU Tang 等^[6]采用理想溶液吸附理论估算等量吸附热,并基于 Dual-site Langmuir 吸附模型推导出等量吸附热表达式。刘志祥等^[7]基于统计热力学理论建立了瓦斯吸附热的 2 能态简化模型,并将瓦斯吸附热的试验测定分为基于吸附等温线的间接法和直接量热法^[8-11]。同时,有的学者尝试利用量子化学方法和巨正则系综蒙特卡罗 (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) 等模拟技术来研究煤的吸附性能。DANG Yong 等^[12]建立褐煤的分子模型,采用量子化学密度泛函理论计算出煤对 CO₂ 的吸附热为 14.65~28.35 kJ/mol,对 CH₄ 的吸附热为 5.48~13.21 kJ/mol。王宝俊等^[13]采用量子

化学方法计算出 CH₄ 与不同结构煤的吸附能。YOU Jing 等^[14]构建烟煤的分子模型,采用蒙特卡罗模拟法进行 CH₄/CO₂ 的吸附模拟,得到煤对 CO₂ 和 CH₄ 的等量吸附热分别为 30.80~33.76 kJ/mol 和 23.62~24.72 kJ/mol。林柏泉等^[15]根据多组分气体竞争吸附的试验结果,得出混合气体中吸附能力强弱排序为 CO₂>CH₄+CO₂>CH₄>N₂+CH₄>N₂。此外,C₂H₄、C₂H₂ 和 C₃H₆ 是评估煤自燃发展程度的重要指标。JIA Chengxia 等^[16]通过试验研究发现,煤对这 3 种气体吸附能力的排序为 C₂H₂>C₃H₆>C₂H₄。

现有吸附模型主要侧重于吸附量计算,煤表面气体竞争吸附/解吸研究多集中在 CO₂ 封存和 CH₄ 驱替方面,对于 CH₄ 与 O₂ 之间的竞争吸附/解吸研究相对较少。因此,文中拟采用 GCMC 模拟 O₂/CH₄ 混合气体在煤表面的竞争吸附解过程,研究 O₂ 和 CH₄ 在不同浓度比例、气体压力和温度条件下的吸附行为以及吸附选择性,深刻理解煤表面对 O₂/CH₄ 混合气体的竞争吸附特性,以期对瓦斯抽采及煤自燃防治提供一定的指导。

1 煤大分子模型构建与模拟

1.1 煤大分子模型构建

煤样变质程度越高,对气体的吸附量越大。为凸显不同变量条件下吸附量和吸附热的差距,以高变质程度无烟煤为研究对象,采用 GCMC 模拟法^[17],通过分子模拟软件 Materials studio 2022 构建煤大分子模型,煤基底分子式为 C₂₀₂H₁₀₄O₂S₂,分子质量为 2 959.17,密度为 1.482 g/cm³,如图 1 所示。构建的煤大分子模型呈现较强空间立体感,桥键处扭转幅度接近 90°,各支链表现出平行分层,芳核平面以及脂肪基团扭曲尤为明显。

对构建的模型采用 Materials studio 中的 Forcite 板块进行优化,可以在所构造分子势能面上定位能

量极小点,从而确定体系的稳定结构。文中竞争吸附模拟基于 COMPASSIII 力场,Forcite 板块主要使用 Geometry Optimization、Dynamics、Anneal 这 3 个任务。

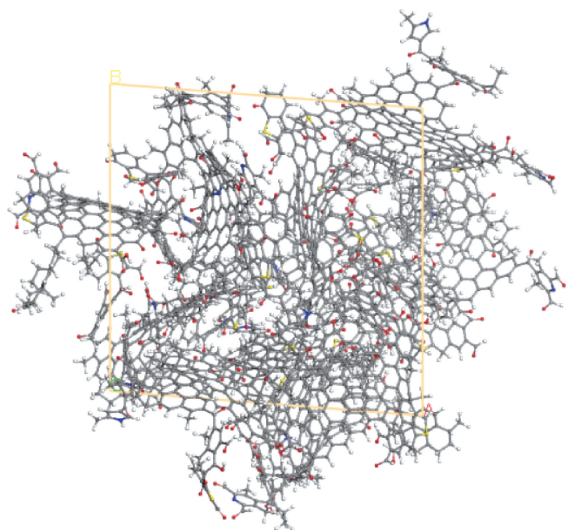


图 1 煤大分子模型

Fig. 1 Coal macromolecular model

1.2 煤大分子模型验证

1) 傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) 对比。为验证煤大分子模型的结构准确性,将优化后的分子模型加载入 Materials studio 中的 VAMP calculation 板块,选择 NDDO 任务中的 AM1 半经验 Hamiton 函数运算,得到计算机模拟的 FTIR 谱图并与试验 FTIR 谱图(试样为成庄无烟煤,试验仪器为 VERTEX 80v 红外光谱仪)进行对比,发现模拟结果峰形与试验结果十分接近,如图 2 所示。因此,忽略误差与范德华力的影响,认为构建的煤大分子模型的内部基团组分与实际煤样基本一致。

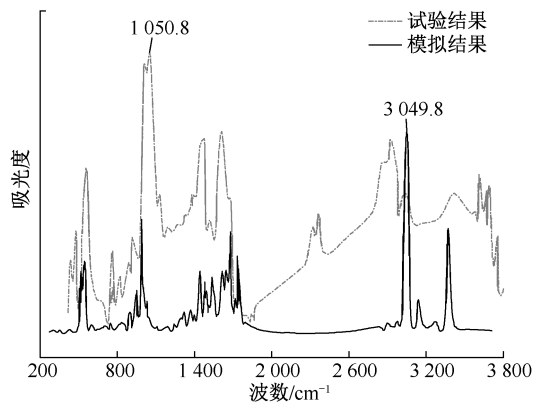


图 2 分子模拟与试验结果的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of molecular simulation and measurements

2) 孔径分布。作为固体吸附剂, O_2 和 CH_4 主要吸附于煤岩表面的孔隙和裂隙,通过对比分子模型与实际煤样的孔隙率和比表面积等参数,可以从宏观层面上验证模型准确性。借助 Materials studio 中 Atom Volumes & Surface 工具的 Connolly 算法,使用氮气分子 ($d=0.364$ nm) 作为刚性探针,测得模型表面的孔隙结构和分布,如图 3 所示。

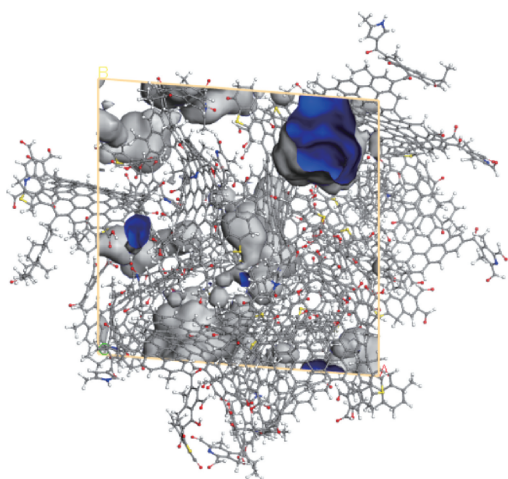


图 3 煤大分子模型的康纳利表面

Fig. 3 Connolly surface of coal macromolecular model

分子模拟计算得到模型康纳利表面参数,孔隙体积为 2.99592 nm^3 ,表面积为 79.3689 nm^2 ,初始孔隙率为 8.44% 。接着使用连接半径递增的球型探针,测定不同尺寸的自由孔隙体积并与总孔隙体积做比值,对比值与探针直径求微分得到模型表面的孔径分布,如图 4 所示。可以看出,该分子模型拥有较大的比表面积,且表面孔隙中微孔占比较大。说明微孔为气体主要吸附作用区间,实际煤体表面孔隙特征相符,从宏观上验证了模型表面结构的合理性。

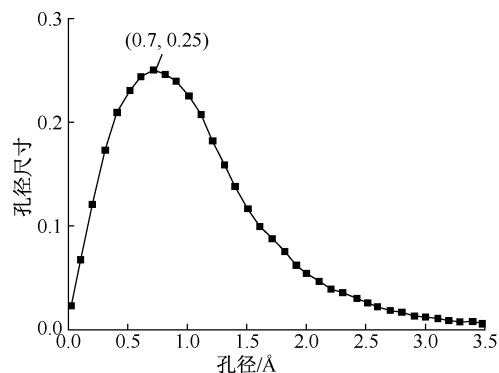


图 4 煤大分子模型孔径分布曲线

Fig. 4 Pore size distribution of coal macromolecular model

1.3 煤大分子模型吸附热模拟方案

加载 O_2/CH_4 混合气体参与模型吸附热分子模拟, 气体浓度比 $\varphi_0 = \omega_{O_2}/\omega_{CH_4}$ 根据竞争吸附不同进程依次设置为 1/9、3/7、7/3 和 9/1, 气体压力由 0.1 MPa 逐渐增加到 10 MPa (储层压力以 0.98 MPa/100 m 计算, 模拟埋深 < 1 020.4 m), 然后计算混合气体各组分的吸附量和吸附热。

加载 O_2/CH_4 混合气体参与模型吸附热分子模拟, 气体压力由 0.1 MPa 递增至 10 MPa, 2 种气体物质的量之比 $\varphi_0 = \omega_{O_2}/\omega_{CH_4}$ 为 1, 环境温度依次递增

为 293、313、333、353、373 K。该温度区间煤对气体的吸附仍以物理吸附为主, 同时煤分子结构不会因为升温发生较大变化。

2 煤大分子模型吸附热模拟结果

2.1 不同比例下 O_2/CH_4 混合气体竞争吸附模拟

计算得到混合气体各组分的吸附以及对应的吸附/解吸热, 当 φ_0 小于 1 时, 模拟结果如图 5 所示; 当 φ_0 大于 1 时, 模拟结果如图 6 所示。

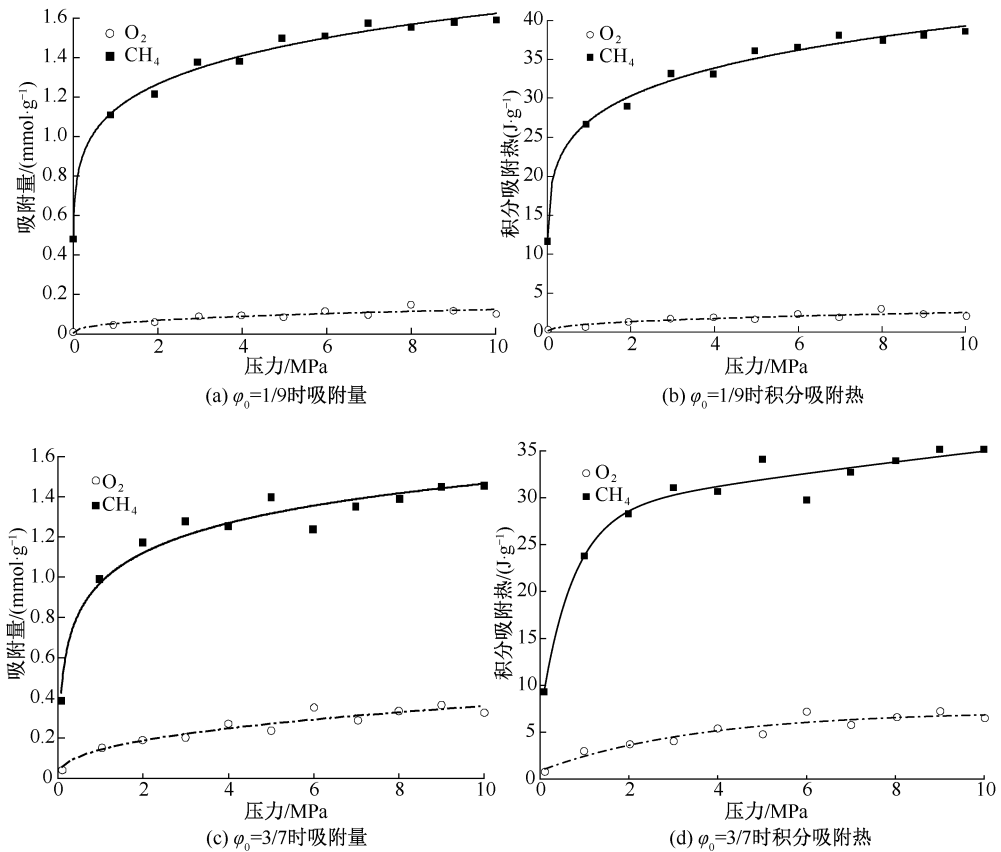


图 5 当 $\varphi_0 < 1$ 时 O_2/CH_4 混合气体吸附量和吸附热随压力变化曲线

Fig. 5 Adsorption capacities and adsorption heat of O_2/CH_4 gas varied with gas pressure when $\varphi_0 < 1$

由图 5 可知: CH_4 的吸附量和吸附热远大于 O_2 , 且 CH_4 的平衡吸附量和吸附热随压力变化明显。虽然 O_2 的吸附量和吸附热随压力的增加也有一定的提升, 但增幅不大, 对比趋于饱和吸附状态时的 CH_4 等温吸附曲线, 也并没有明显转折点。

由图 6 可知: O_2 吸附量和吸附热与 2 种气体物质的量之比呈正相关, CH_4 则相反。 O_2 吸附量和吸附热在 0.1 ~ 3 MPa 区间内增幅较大, 达到 5 MPa 之后, 增幅逐渐变缓。同时, CH_4 吸附量和吸附热在

0.1 ~ 1 MPa 区间内增幅较大, 达到 3 MPa 之后, 增幅逐渐变缓。因此, 对于 O_2/CH_4 混合气体竞争吸附, 随着压力增大, CH_4 率先趋于吸附饱和状态, 在竞争吸附中处于相对优势。随着 φ_0 增加, O_2 吸附量和吸附热均有一定的增加, 但其增量小于 CH_4 吸附量和吸附热的减少量。 φ_0 的改变对 CH_4 有明显的影 响。当 $\varphi_0 = 7/3$ 时, CH_4 与 O_2 吸附等温曲线相对接近, 此时 2 种气体对于表面吸附位竞争能力相当。若 φ_0 继续增大, O_2 的吸附量和吸附热将大于 CH_4 。

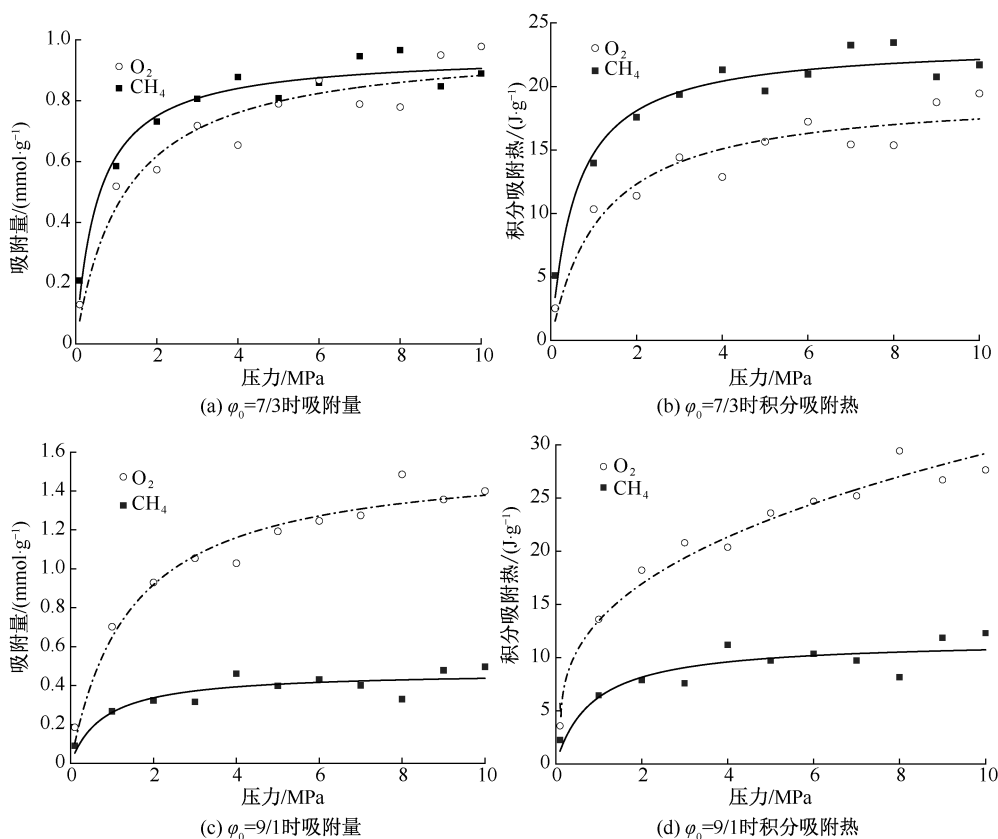


图 6 当 $\varphi_0 > 1$ 时 O₂/CH₄ 混合气体吸附量和吸附热随压力变化曲线

Fig. 6 Adsorption capacities and adsorption heat of O₂/CH₄ gas mixtures varied with gas pressure when $\varphi_0 > 1$

2.2 不同温度下 O₂/CH₄ 混合气体竞争吸附模拟

根据分子模拟得到不同温度下 O₂/CH₄ 混合气体竞争吸附量和积分吸附热,如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随温度的增大,O₂ 和 CH₄ 的吸附量均有减少趋势,积分吸附热变化不大,且 O₂ 和 CH₄ 达到极限吸附量时的平衡压力增大,CH₄ 的吸附减少量大于 O₂。

2.3 O₂/CH₄ 混合气体吸附量与吸附热的拟合

O₂ 和 CH₄ 总吸附等温曲线与总积分吸附热-压力曲线结果如图 8 所示。总吸附等温曲线以及总积分吸附热-压力曲线均具有明显 Langmuir 方程的特点^[18]。因此,对于多元气体的竞争吸附而言,可由 Langmuir 方程推导某温度下任一吸附质在平衡压力为 p 时的吸附量与吸附热的表达式:

$$X_n = p \sum_{i=1}^m n_i \frac{b_i \varphi_i}{1 + \varphi_i p} \quad (1)$$

$$b_i = b_{i,\infty} \frac{\varepsilon_i}{RT} \quad (2)$$

式中: n_i 为煤可燃基对某一参与竞争吸附气体 i 的极限吸附量,mmol/g; b_i 为吸附常数,MPa⁻¹; φ_i 为 i

气体的摩尔分数; p 为吸附过程的总压力,MPa; ε_i 为 i 气体的吸附热,kJ/mol。

由此构建 O₂/CH₄ 混合气体竞争吸附热模型:

$$X_{O_2/CH_4} = n_{O_2} \frac{b_{O_2} \varphi_{O_2} p}{1 + \varphi_{O_2} p} + n_{CH_4} \frac{b_{CH_4} (1 - \varphi_{O_2})}{1 + (1 - \varphi_{O_2}) p} \quad (3)$$

$$b_{O_2/CH_4} = \varphi_{O_2} b_{O_2,\infty} \frac{\varepsilon_{O_2}}{RT} + (1 - \varphi_{O_2}) b_{CH_4,\infty} \frac{\varepsilon_{CH_4}}{RT} \quad (4)$$

式(3)和式(4)中各参数意义与式(1)和式(2)对应。 φ_{O_2} 为参与吸附/解吸的混合气体中 O₂ 的摩尔分数。混合气体 Langmuir 模型参数拟合结果见表 1。

由表 1 可知:拟合优度 R^2 均在 0.999 以上,说明 Langmuir 方程能很好地拟合竞争吸附热力学过程。随着 φ_{O_2} 增大, b_{O_2} 不断减小, b_{CH_4} 不断增大,说明在 CH₄ 与 O₂ 竞争吸附过程中,随着 O₂ 分压增大到极限吸附量时,平衡压力逐渐增大,CH₄ 达到极限吸附量时,平衡压力逐渐减小。即随着 φ_{O_2} 的增大,CH₄ 将更快达到吸附饱和状态。此外,通过拟合数据,得到 2 气体在不同压力下竞争吸附量和吸附热。

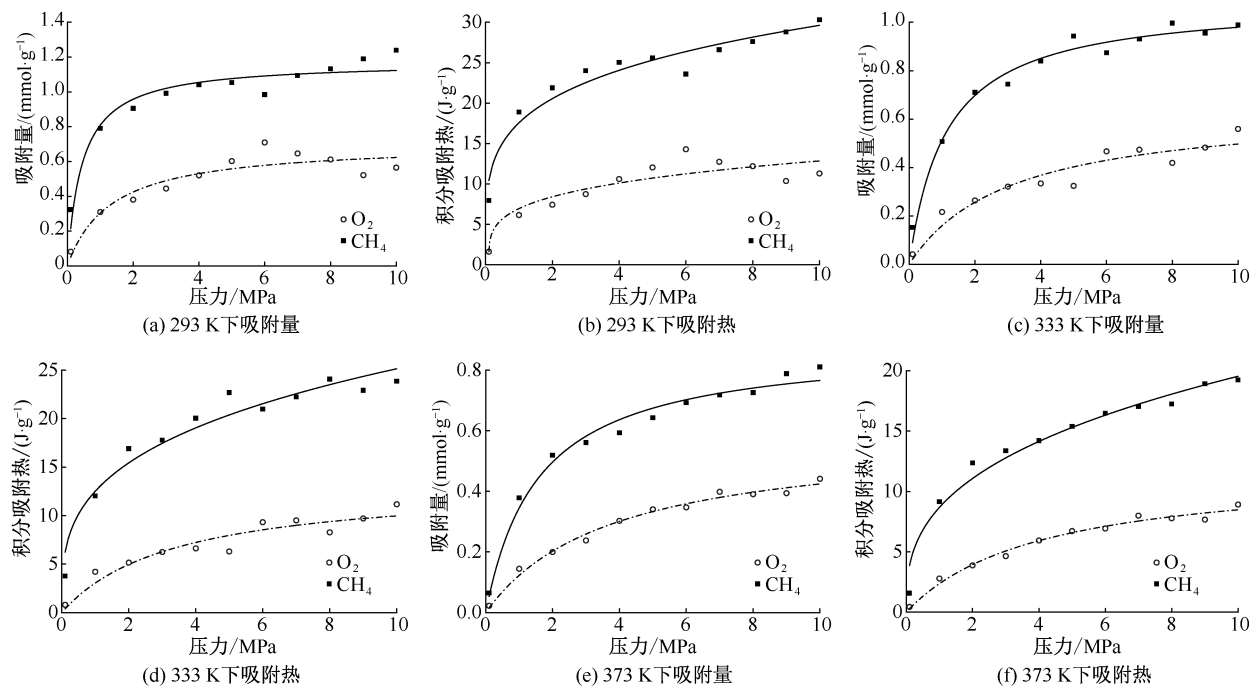
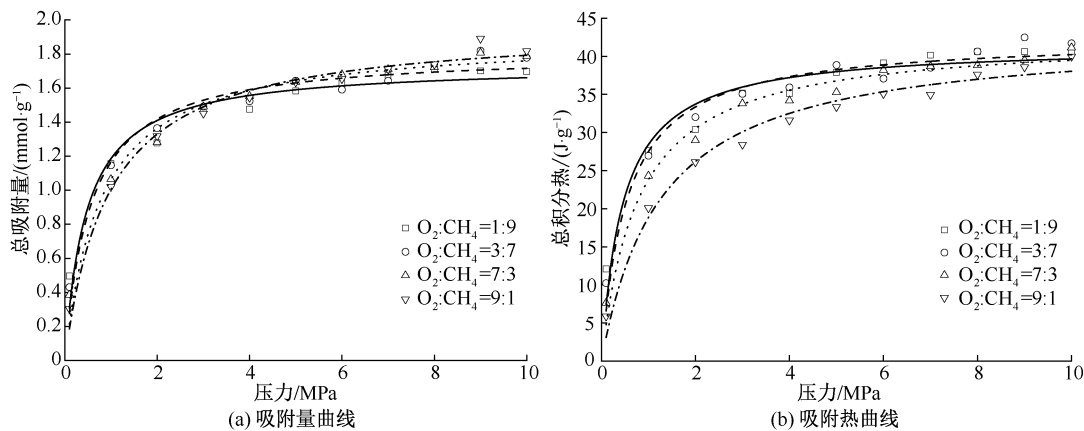
图7 不同温度下O₂/CH₄混合气体竞争吸附量和积分吸附热随压力变化Fig. 7 Competitive adsorption capacities and adsorption heat of O₂/CH₄ gas mixtures varied with gas pressure at different temperatures

图8 不同比例混合气体的总吸附量和吸附热曲线

Fig. 8 Total adsorption capacity and adsorption heat for different gas mixture loadings

表1 O₂/CH₄混合气体竞争吸附的Langmuir模型拟合参数Table 1 Fitting parameters of Langmuir model for competitive adsorption of O₂/CH₄ gas mixtures

φ_{O_2}	p/MPa	$n_{O_2}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$n_{CH_4}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b_{O_2}/$ MPa	$b_{CH_4}/$ MPa	$\varepsilon_{O_2}/$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\varepsilon_{CH_4}/$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
0.1	0~10	0.155 47	1.614 21	0.275 07	0.798 56	19.690 3	24.778 8	0.999 68
0.2	0~10	0.232 28	1.477 19	0.191 59	0.804 22	19.785 3	24.098 4	0.999 74
0.3	0~10	0.353 45	1.452 39	0.185 14	0.827 03	19.908 1	24.254 2	0.999 87
0.4	0~10	0.486 36	1.308 22	0.122 18	0.843 09	19.989 7	24.087 6	0.999 36
0.5	0~10	0.564 87	1.239 57	0.099 36	0.877 93	19.983 7	24.459 8	0.999 33
0.6	0~10	0.663 54	1.060 65	0.089 94	0.935 41	19.605 0	24.370 0	0.999 94
0.7	0~10	0.978 43	0.966 40	0.071 59	0.984 22	19.877 3	24.404 6	0.999 89
0.8	0~10	1.222 20	0.595 67	0.068 76	0.997 85	19.909 8	24.039 7	0.999 87
0.9	0~10	1.399 78	0.398 41	0.023 58	1.122 94	19.756 7	24.778 6	0.999 51

3 O₂/CH₄ 混合气体吸附选择性

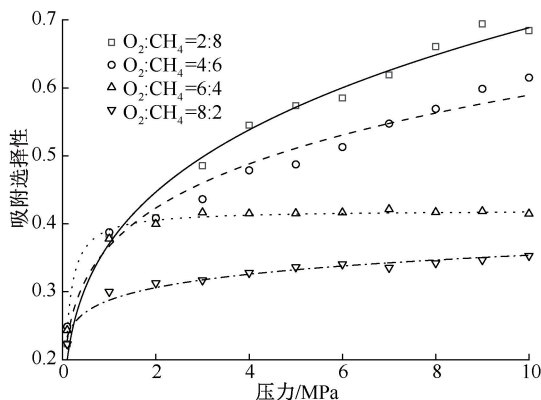
3.1 不同比例下 O₂ 对 CH₄ 的吸附选择性

吸附选择性通常用于表征某吸附剂对特定吸附质的优先吸附能力^[19-20]。O₂ 对 CH₄ 的吸附选择性如下式:

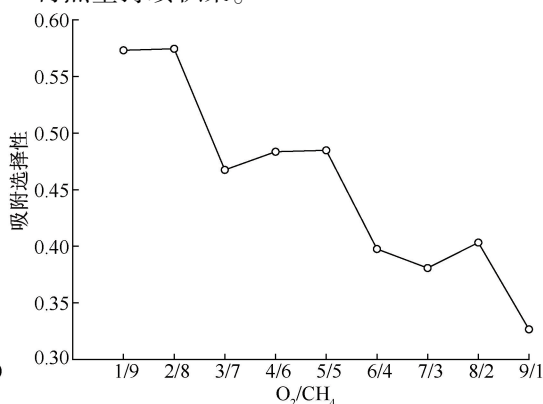
$$S_{O_2/CH_4} = \frac{x_{O_2}/x_{CH_4}}{y_{O_2}/y_{CH_4}} \quad (5)$$

式中: x_{O_2} 为吸附相 O₂ 的摩尔分数; x_{CH_4} 为吸附相 CH₄ 的摩尔分数; y_{O_2} 为游离相 O₂ 的摩尔分数; y_{CH_4} 为游离相 CH₄ 的摩尔分数。若 S_{O_2/CH_4} 小于 1, 则说明吸附剂对于 CH₄ 吸附的优先级更高, CH₄ 更易占据表面孔隙的吸附位。

不同比例下 O₂/CH₄ 混合气体吸附选择性如图 9 所示。由图 9a 可知: O₂/CH₄ 混合气体的吸附选择性结果, 低压状态下 S_{O_2/CH_4} 的值较小, 说明此时 O₂ 的吸附竞争力比高压时相对较小, 结合混合气体的竞争吸附等温吸附曲线, CH₄ 气体达到饱和吸附时压力小于 O₂。煤样对 CH₄ 吸附趋于极限值时,



(a) 吸附选择性—压力曲线



(b) 吸附选择性—气体比例曲线

图 9 不同比例下 O₂/CH₄ 混合气体吸附选择性

Fig. 9 Adsorption selectivity of O₂/CH₄ gas mixtures at different ratios

3.2 不同温度下 O₂ 对 CH₄ 的吸附选择性

分别计算 293、313、333、353、373 K 温度和 0.1~10 MPa 下 O₂ 与 CH₄ 竞争吸附过程中 O₂ 对 CH₄ 吸附选择性, 结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 随着平衡压力的增加, 吸附选择性逐渐增加, 但增长速率减缓。此外, 随着加载温度升高, O₂ 对 CH₄ 的吸附选择性增强, 但压力对其影响减弱。由于气体吸附释放热量和煤分子氧化释放热量, 促使 O₂ 吸附增加。然而, 随着温度升高, 压力对吸附选择性的影响减弱, 从而减弱对 O₂ 吸附的抑制作

用, 导致温度继续上升。因此, 煤炭开采过程中, 若采空区持续输入 O₂ 而未及时散热或气体未与外部环境流通, 则会引发连续的放热反应, 加剧温度升高, 可能诱发煤自燃现象发生。

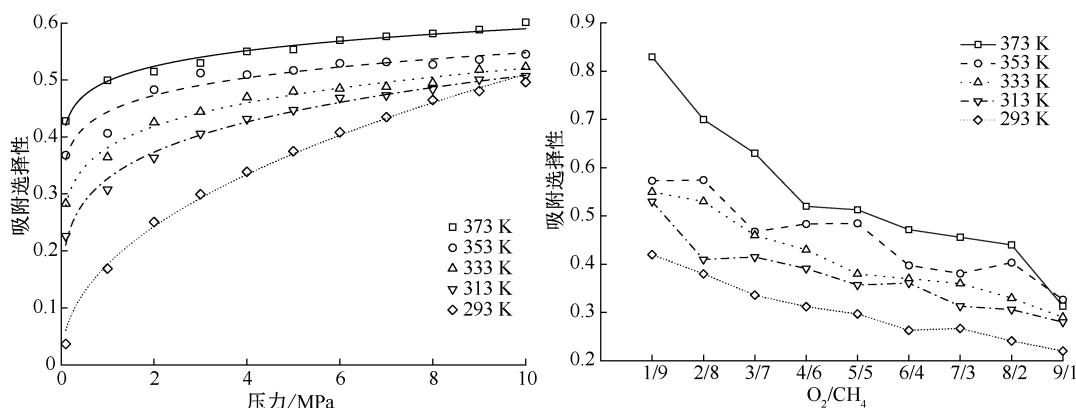
吸附量随压力升高缓慢增加, 但 O₂ 尚未接近其饱和和吸附量, 故此时吸附选择性 S_{O_2/CH_4} 将增大。即高压状态下, 煤表面孔隙的吸附位对 CH₄ 分子的容纳量趋于极限后, O₂ 仍处于未吸附饱和状态, 此时 O₂ 的吸附竞争力将大于低压状态, 但 S_{O_2/CH_4} 的值始终小于 1, 说明此时煤对 O₂ 吸附选择性仍然不如 CH₄ 分子。

由图 9b 可知: 在 293 K、10 MPa 条件下, O₂ 与 CH₄ 比例由 1/9 逐渐增加到 9/1 时 O₂ 对 CH₄ 的吸附选择性。从图中可以看出, 随着浓度比例的不断增大, O₂ 对 CH₄ 的吸附选择性呈现减小的趋势, 即高浓度 CH₄ 促进煤体对 O₂ 的吸附。在煤层开采过程中, 含瓦斯煤体与空气接触时, 由于 CH₄ 吸附量远大于 O₂, 导致 O₂ 对 CH₄ 的吸附选择性增大, 促使煤体吸附 O₂ 并释放热量, 随着热量积聚, 煤体温度升高, 促进煤的氧化放热, 再次累积热量。煤样氧化后, 大孔径孔隙比例增加, 增加 CH₄ 与 O₂ 接触到的煤表面官能团, 增强气体分子与煤表面的相互作用力, 导致吸附位增加, O₂ 饱和吸附量增加, 导致温度升高, 煤氧化程度增加, 释放更多热量, 循环不断, 使得热量持续积聚。

4 结论

1) O₂/CH₄ 混合气体吸附量随着温度升高而减少。当 O₂ 和 CH₄ 浓度比为 7/3 时, 2 种气体的吸附曲线接近。在相同温度和分压下, 随气体总压的增加, CH₄ 优先达到饱和吸附状态。

2) 对于无烟煤, O₂ 和 CH₄ 的积分吸附热分别为

图 10 不同温度下 O_2/CH_4 混合气体吸附选择性Fig. 10 Adsorption selectivity of O_2/CH_4 gas mixtures at different temperatures

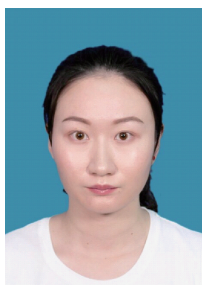
19.5~20.0 J/g 和 24.0~24.8 J/g。当 O_2/CH_4 混合气体浓度比达到 7/3~2/8 时, O_2 的积分吸附热超过 CH_4 。随着混合气体中 O_2 浓度的增大, CH_4 将更快达到吸附饱和状态, 在竞争吸附中处于相对优势。

3) O_2 对 CH_4 的吸附选择性随着温度升高而增大, 同时, 压力对吸附选择性的影响逐渐减弱。在低压状态下, O_2 的吸附竞争力较小, 但随着平衡压力的增加, O_2 的吸附选择性增大。

参考文献

- [1] 袁亮. 煤炭工业碳中和发展战略构想[J]. 中国工程科学, 2023, 25(5): 103-110.
YUAN Liang. Strategic Conception of carbon neutralization in coal industry[J]. China Academic Journal Electronic Publishing House, 2023, 25(5): 103-110.
- [2] 程远平, 付建华, 俞启香. 中国煤矿瓦斯抽采技术的发展[J]. 采矿与安全工程学报, 2009, 26(2): 127-139.
CHENG Yuanping, FU Jianhua, YU Qixiang. Development of gas extraction technology in coal mines of China[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2009, 26(2): 127-139.
- [3] 李沛, 马东民, 张辉, 等. 高、低阶煤润湿性对甲烷吸附/解吸的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2016, 44(5): 80-85.
LI Pei, MA Dongmin, ZHANG Hui, et al. Influence of high and low rank coal wettability and methane adsorption / desorption characteristics[J]. Coal Geology & Exploration, 2016, 44(5): 80-85.
- [4] 田富超, 贾东旭, 陈明义, 等. 采空区复合灾害环境下含瓦斯煤自燃特征研究进展[J]. 煤炭学报, 2024, 49(6): 2 711-2 727.
TIAN Fuchao, JIA Dongxu, CHEN Mingyi, et al. Research progress of spontaneous combustion of coal containing gas under the compound disaster environment in the goaf [J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(6): 2 711-2 727.
- [5] ASKALANY A A, SAHA B B. Derivation of isosteric heat of adsorption for non-ideal gases[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 89: 186-192.
- [6] XU Tang, RIPEPI N, STADIE N P, et al. Thermodynamic analysis of high pressure methane adsorption in Longmaxi shale[J]. Fuel, 2017, 193: 411-418.
- [7] 刘志祥, 冯增朝. 煤体对瓦斯吸附热的理论研究[J]. 煤炭学报, 2012, 37(4): 647-653.
LIU Zhixiang, FENG Zengchao. Theoretical study on adsorption heat of methane in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(4): 647-653.
- [8] KLOUTSE A F, ZACHARIAL R, COSSEMENT D, et al. Isosteric heat of hydrogen adsorption on MOFs: comparison between adsorption calorimetry, sorption isosteric method, and analytical models [J]. Applied Physics A, 2015, 121(4): 1 417-1 424.
- [9] 申晓静, 岳基伟, 梁跃辉, 等. 高温高压氛围下煤体吸附瓦斯特性研究[J]. 中国安全科学学报, 2024, 34(2): 176-184.

- SHEN Xiaojing, YUE Jiwei, LIANG Yuehui, et al. Study on gas adsorption characteristics of coal under high temperature and high pressure atmosphere[J]. *China Safety Science Journal*, 2024, 34(2):176-184.
- [10] 娄和壮, 贾廷贵. 惰性气氛对煤自燃过程的竞争吸附差异性研究[J]. *中国安全科学学报*, 2020, 30(4):60-67.
- LOU Hezhuang, JIA Tinggui. Competitive adsorption differences during coal spontaneous combustion process in noble gas Atmosphere[J]. *China Safety Science Journal*, 2020, 30(4):60-67.
- [11] 仇悦, 龙航, 白杨, 等. 温度效应下煤体吸附瓦斯热力学及动力学特征[J]. *中国安全科学学报*, 2023, 33(7):147-155.
- QIU Yue, LONG Hang, BAI Yang, et al. Thermodynamic and kinetic characteristics of gas adsorption by coal under temperature effect[J]. *China Safety Science Journal*, 2023, 33(7):147-155.
- [12] DANG Yong, ZHAO Lianming, LU Xiaoqing, et al. Molecular simulation of CO₂/CH₄ adsorption in brown coal: effect of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing functional groups[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423:33-42.
- [13] 王宝俊, 凌丽霞, 赵清艳, 等. 气体与煤表面吸附作用的量子化学研究[J]. *化工学报*, 2009, 60(4):196-201.
- WANG Baojun, LING Lixia, ZHAO Qingyan, et al. Quantum chemistry study on adsorption of gases on coal surface[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(4):196-201.
- [14] YOU Jing, TIAN Li, ZHANG Chao, et al. Adsorption behavior of carbon dioxide and methane in bituminous coal: a molecular simulation study[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(9):1275-1282.
- [15] 林柏泉, 何学秋, 王佳新. 气体吸附性与煤和瓦斯突出的机理[J]. *江苏煤炭*, 1990(2):11-15.
- LIN Baiquan, HE Xueqiu, WANG Jiixin. Gas adsorption and the mechanism of coal and gas protrusion[J]. *Jiangsu Coal*, 1990(2):11-15.
- [16] JIA Chengxia, YOU Chun, PAN Gang. Effect of temperature on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate on humic acid[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(3):355-361.
- [17] 杨雪莹, 朱一民, 李艳军, 等. 捕收剂 DXY-1 在石英表面的捕收性能及机理研究[J]. *金属矿山*, 2020(6):110-113.
- YANG Xueying, ZHU Yimin, LI Yanjun, et al. Collecting performance and mechanism of collector DXY-1 on quartz surface[J]. *Metal Mine*, 2020(6):110-113.
- [18] 张景奇, 张章, 卯松. 油酸根离子在氟磷灰石和白云石表面吸附动力学与吸附热力学研究[J]. *矿冶工程*, 2024, 44(1):60-67.
- ZHANG Jingqi, ZHANG Qin, MAO Song. Study on adsorption kinetics and adsorption thermodynamics of oleic acid ions on the surface of fluorapatite and dolomite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2024, 44(1):60-67.
- [19] 任鸣. 无定形纳米多孔材料的气体吸附仿真研究[D]. 北京:北京化工大学, 2021.
- REN Ming. Study on the adsorption of amorphous porous nanomaterials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [20] 王学斌, 周澳, 杨明辉, 等. 燃煤电厂 200 t/d 生活垃圾无氧热解耦合协同处置优化[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(11):3897-3905.
- WANG Xuebin, ZHOU Ao, YANG Minghui, et al. Optimization on 200 t/d garbage co-utilisation in a coal-fired power plant through air-free pyrolysis process[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(11):3897-3905.



作者简介: 贺姝静 (1994—), 女, 湖南娄底人, 博士研究生, 主要研究方向为煤自燃防治理论。E-mail: shujinghe@cumt.edu.cn。