



构造煤质量占比对CH₄吸附热力学特征参数演化规律的影响研究

赵鹏翔 易春艳 李树刚 刘妍群 贾永勇

引用本文:

赵鹏翔, 易春艳, 李树刚, 等. 构造煤质量占比对CH₄吸附热力学特征参数演化规律的影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(8): 74–82.

ZHAO Pengxiang, YI Chunyan, LI Shugang. Evolution mechanism of thermodynamic characteristic parameters of CH₄ adsorption influenced by structural coal quality ratio[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(8): 74–82.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1277>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

含水页岩甲烷吸附特性及热力学特征研究

Study on characteristics of methane adsorption and thermodynamic in water-bearing shale

煤炭科学技术. 2024, 52(3): 95–105 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0135>

含水率对不同宏观煤岩类型甲烷吸附/解吸特征的影响

Effect of water content on adsorption/desorption of methane of different macroscopic lithotypes

煤炭科学技术. 2020, 48(8): 97–105 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/e9900ffc-fd08-44bb-b465-29b8eab34aab>

煤表面官能团对CH₄及CO₂吸附性能的影响规律研究

Study on influence of coal surface functional groups on methane and carbon dioxide adsorption properties

煤炭科学技术. 2021, 49(6): 145–151 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/a117beff-2a23-4502-9852-ffa61b2b82e0>

水分对CH₄和CO₂在煤中竞争吸附特性影响研究

Investigation on the impact of water on the competitive adsorption characteristics of CH₄/CO₂ in coal

煤炭科学技术. 2024, 52(4): 243–254 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1999>

煤体结构与宏观煤岩类型对煤体吸附/解吸瓦斯的影响

Influence of coal structure and macrolithotype of coal on coal adsorption and desorption of gas

煤炭科学技术. 2022, 50(12): 170–184 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0365>

煤吸附CH₄体积测试与分析

Test and analysis of coal adsorption volume of CH₄

煤炭科学技术. 2022, 50(12): 144–152 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0617>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

赵鹏翔, 易春艳, 李树刚, 等. 构造煤质量占比对 CH_4 吸附热力学特征参数演化规律的影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(8): 74–82.

ZHAO Pengxiang, YI Chunyan, LI Shugang, *et al.* Evolution mechanism of thermodynamic characteristic parameters of CH_4 adsorption influenced by structural coal quality ratio[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(8): 74–82.

构造煤质量占比对 CH_4 吸附热力学特征参数 演化规律的影响研究

赵鹏翔^{1,2}, 易春艳¹, 李树刚^{1,2}, 刘妍群¹, 贾永勇³

(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 西部矿井开采及灾害防治教育部重点实验室, 陕西 西安 710054;

3. 新疆维吾尔自治区煤炭科学研究所, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 随着我国煤层开采深度不断增加, 煤与瓦斯突出事故后果日趋严重, 对矿井安全生产威胁巨大。构造煤是易发生突出的主要煤样类型之一, 突出规律及现象随构造煤质量比有明显变化。为探究不同质量比构造煤瓦斯吸附过程中的热力学机理, 采用 PCT-C80 吸附量热联用仪开展基于混合煤样的瓦斯等温吸附及量热测试试验, 从热力学角度建立吸附焓、Gibbs 自由能、瓦斯吸附熵计算模型。结合试验与计算结果, 分别讨论不同质量比构造煤吸附量与吸附热、瓦斯吸附常数与构造煤占比的关系, 分析不同质量比构造煤瓦斯吸附焓、表面自由能与吸附熵的变化规律。结果表明: 不同质量比构造煤的瓦斯吸附热随着吸附量的不断增大而增大; 吸附热与吸附常数 a 均随着构造煤质量比的增加呈现先增大后减小的趋势, 吸附常数 b 呈现相反的变化规律; 随着构造煤质量比的增加, 瓦斯吸附热、吸附焓、吸附熵均呈现先增大后减小的趋势, 且均在构造煤质量比为 50% 时达到最大值, 而 Gibbs 自由能呈现相反的变化规律; 根据试验结果与拟合公式, 归纳出混合煤体吸附瓦斯吸附热力学参数与瓦斯涌出量的数学关系。通过研究得到构造煤质量比影响下的瓦斯吸附热力学特征参数变化规律, 揭示混合煤样的热力学作用机制, 为明晰开采扰动构造煤体致诱煤与瓦斯突出机制提供了参考。

关键词: 构造煤; 煤与瓦斯突出; 热力学; 吸附焓; Gibbs 自由能

中图分类号: TD712

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2024)08-0074-09

Evolution mechanism of thermodynamic characteristic parameters of CH_4 adsorption influenced by structural coal quality ratio

ZHAO Pengxiang^{1,2}, YI Chunyan¹, LI Shugang^{1,2}, LIU Yanqun¹, JIA Yongyong³

(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. Xinjiang Uygur Autonomous Region Coal Science Research Institute, Urumqi 830000, China)

Abstract: With the increasing depth of coal seam mining in China, the consequences of coal and gas outburst accidents are becoming more and more serious, which poses a great threat to mine safety production. Tectonic coal is one of the main coal sample types prone to outburst, and the outburst law and phenomenon change obviously with the proportion of tectonic coal quality. In order to explore the thermodynamic mechanism of gas adsorption in structured coal with different mass ratios, PCT-C80 adsorption calorimeter was used to carry out gas isothermal adsorption and calorimetric test based on mixed coal samples, and the calculation models of adsorption enthalpy, Gibbs free energy and gas adsorption entropy were established from the thermodynamic point of view. Based on the test and calculation results, the relationships between adsorption capacity and adsorption heat, gas adsorption constant and the proportion of structural coal with different

收稿日期: 2023-08-30

责任编辑: 宫在芹

DOI: 10.12438/cst.2023-1277

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目(52174205, 52074217); 陕西省杰出青年科学基金资助项目(2023-JC-JQ-40)

作者简介: 赵鹏翔(1987—), 男, 甘肃兰州人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: zhpahs@sina.com

通讯作者: 易春艳(1998—), 女, 陕西汉中, 硕士研究生。E-mail: 1204216863@qq.com

mass ratios are discussed respectively, and the variation laws of gas adsorption enthalpy, surface free energy and adsorption entropy of structural coal with different mass ratios are analyzed. The results show that the gas adsorption heat of structural coals with different mass ratios increases with the increase of adsorption capacity; The adsorption heat and adsorption constant A both increase first and then decrease with the increase of structural coal mass ratio, and the adsorption constant B shows the opposite change law. With the increase of the ratio of structural coal, the gas adsorption heat, adsorption enthalpy and adsorption entropy all increase at first and then decrease, and all reaching the maximum when the proportion of structural coal is 50%, while Gibbs free energy shows the opposite change law; According to the test results and fitting formula, the mathematical relationship between the thermodynamic parameters of gas adsorption and gas emission in mixed coal is summarized. Through the above research, the variation law of thermodynamic characteristic parameters of gas adsorption under the influence of structural coal ratio is obtained, and the thermodynamic action mechanism of mixed coal samples is revealed, which provides a certain theoretical basis for clarifying the mechanism of coal induction and gas outburst caused by mining disturbed structural coal.

Key words: structural coal; gas and coal outburst; thermodynamics; enthalpy of adsorption; Gibbs surface free energy

0 引 言

煤是一种非均质多孔介质, 具有极强的吸附性且在吸附过程中存在着热力学特性的变化规律^[1-2], 热力学参数反映出吸附剂对吸附质作用力的强弱^[3-4]。国内外诸多学者通过开展大量的试验测试和现场研究发现, 在开采含构造煤的煤层过程中, 极易导致矿井煤与瓦斯突出灾害的发生^[5-6]。然而, 地质构造使得煤层厚度不完全一致, 煤层中含构造煤质量不同, 因此, 研究分层混合煤样(原生煤+构造煤)吸附过程中热力学特征参数变化规律, 能进一步明确实际煤层中煤吸附瓦斯机理。国内外学者主要通过试验研究与理论计算吸附热值, 揭示煤体与瓦斯之间相互作用特性。卢守青等^[7]基于 Langmuir 吸附热力学和动力学理论, 构建了表面自由能变化值和等量吸附热的三维计算模型, 分析了 4 种不同变质程度煤的吸附能力与吸附热力学特征。李祥春等^[8]开展了 2 种不同煤样的等温吸附试验, 利用单层吸附和多层吸附模型分别计算出不同煤样吸附气体过程中的比表面 Gibbs 函数变化, 从比表面 Gibbs 函数变化角度探讨了煤吸附气体机理。李树刚等^[9]、林海飞等^[10]分别开展多组分气体吸附分子模拟试验与吸附热监测试验, 明确了不同组分气体的吸附过程中的热力学特性。NODZENSKI 等^[11]研究发现煤样的变质程度不同, 吸附热的大小也不同, 且煤化程度与吸附热呈正比, 等量吸附热的大小也可以表征煤样对瓦斯的吸附能力。刘志祥等^[12]系统阐述了吸附热产生的微观机理, 根据势能模型, 得到基于玻尔兹曼分布的两能态模型, 并推导出相应的吸附热计算公式。关于原生煤和构造煤的混合煤样的研究, 肖鹏等^[13]利用自行研制的高压瓦斯吸附仪, 对不同厚度比的混合煤样开展等温吸附试验, 得到混合煤样软分层对

瓦斯突出的影响。赵鹏翔等^[14]基于混合煤样氮吸附试验, 得出混合煤样吸附前后孔隙结构变化与瓦斯涌出之间的关系。

上述学者开展的煤吸附瓦斯热力学研究主要针对单一煤样, 而对于混合煤样的热力学研究较少。基于此, 笔者通过制备不同质量占比原生煤与构造煤分层混合煤样, 开展等温吸附及量热试验, 利用 Langmuir 吸附模型计算吸附焓、吸附 Gibbs 自由能及吸附熵值, 分析构造煤质量比影响下的热力学参数变化规律, 探索热力学参数与瓦斯涌出量之间的关系。揭示分层混合煤样的热力学作用机制, 为明晰开采扰动构造煤体致诱煤与瓦斯突出机理与推进矿井瓦斯高效绿色防治提供参考。

1 试验方案

1.1 试验煤样制备

煤样采集自山西阳泉矿区主采工作面的构造煤和原生煤各 5 kg, 利用分级振动筛对煤样进行破碎筛分, 选出直径为 20 ~ 30 mm 的小煤块后进行普氏系数测定, 得到原生煤及构造煤的普氏系数分别为 1.51 及 0.44。对煤样进行工业分析, 见表 1。

表 1 阳泉主采工作面煤样工业分析
Table 1 Proximate analysis of coal sample in Yangquan main mining face

煤样	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}
原生煤	0.86	32.28	11.58	55.66
构造煤	0.88	24.64	11.06	63.74

为了研究不同质量占比构造煤对瓦斯吸附热力学特性的影响规律, 对原煤样进行破碎、粉碎和筛分处理, 制备成粒径为 60 ~ 80 目(0.150 ~ 0.180 mm)的构造煤和原生煤。将制好的构造煤和原生质煤按不同质量比在煤样罐中分层压实混合, 中层为构造煤,

上层与下层为原生煤且两层质量相同,保持总煤样试样质量不变,中层构造煤质量比不断增加。如图 1 所示。

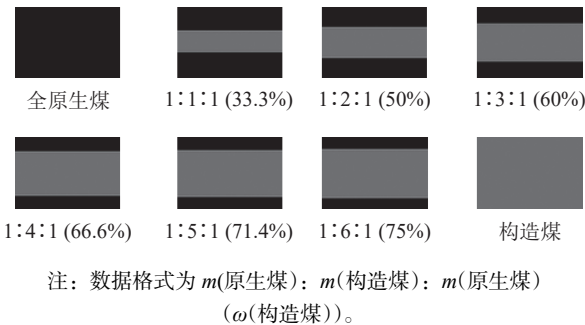


图 1 煤样罐满载煤样示意
Fig.1 Schematic diagram of coal sample tank full of coal samples

1.2 试验设计

采用西安科技大学西部煤与瓦斯共采实验室的 PCT-C80 吸附量热联用仪开展试验,装置结构如图 2 所示。

将制备好的煤样,在 60℃ 环境中真空干燥 12 h,待干燥完毕后,放入煤样罐中,设置试验温度为 20℃、吸附压力点分别为 1.8、2.6、3.4、4.2、5.0、5.8、6.6 MPa,向煤样罐中充入甲烷气体,同时启动 C80,实时监测试验过程中热量变化。

2 试验结果

采用 PCT-C80 吸附量热联用仪,开展不同构造煤质量占比煤样的等温吸附及量热测试试验。等温吸附试验结束后,PCT 等温吸附试验结果如图 3 所示。对 C80 所监测到的吸附热量峰值变化曲线进行基线积分^[15],获得瓦斯吸附过程中的吸附热。试验

结果如图 4 所示。

构造煤岩组分以镜质组为主,以基质镜体为特征,同时也含有较发育的微孔隙^[16-17],为吸附瓦斯提供了良好的物理条件。煤基质中的孔隙结构微孔的分布特征^[18-19]与煤吸附甲烷的吸附能力密切相关。研究表明,分层混合煤样在吸附时微孔比表面积占比会发生变化^[14,20-22],在构造煤质量占比为 50% 时,微孔比表面积达到最大。对吸附后的试验煤样进行孔隙测试,得到全原生煤、1:1:1、1:2:1、1:3:1、1:4:1、1:5:1、1:6:1 和构造煤的孔隙比表面积分别为 0.407 3、0.789 2、0.854 1、0.835 4、0.815 7、0.775 8、0.734 2、0.742 5 m²/g。孔隙比表面积的大小与煤体的吸附能力之间存在正相关关系^[23],即孔隙比表面积越大煤吸附能力越大。

由图 3 可知,在初始阶段和不同压力条件下的瓦斯含量呈上升趋势,质量占比为 50% 构造煤的吸附曲线始终位于所有吸附曲线上方,同时在同一压力下质量占比为 50% 构造煤瓦斯吸附量最大,这与分层混合煤样微孔比表面积变化情况相同。此后,随着构造煤质量占比的增加,吸附量不断增加,但增加的速率减慢,煤的应变变化率随时间减小,直到应变达到相对稳定的值。

对图 4 吸附热曲线拟合可得到吸附热与构造煤质量比之间的关系如下:

$$Q=26.374\ 45+8.380\ 48e^{-\frac{(x-0.481\ 34)^2}{0.022\ 5}} \quad (1)$$

式中:Q 为吸附热,J/g;x 为构造煤质量占比。

由图 4 可知,试验煤样的吸附热在 26.28~35.33 J/g,随着构造煤质量比的增加呈现先增后减的

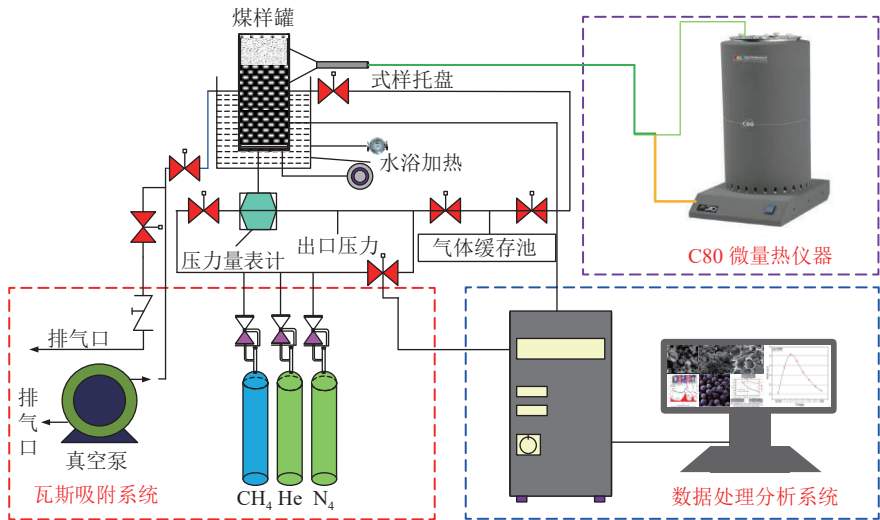
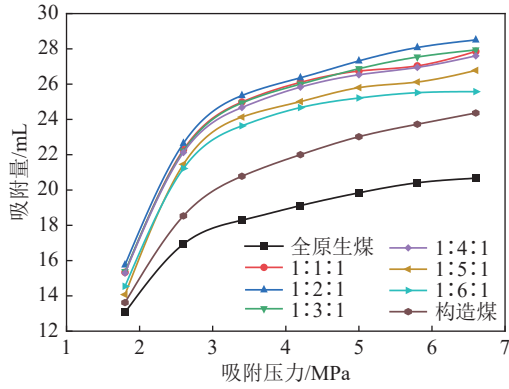


图 2 PCT-C80 吸附量热联用仪结构
Fig.2 Structure of PCT-C80 adsorption calorimeter



注：数据格式为 $m(\text{原生煤}) : m(\text{构造煤}) : m(\text{原生煤})$ ，下同。

图 3 不同质量比构造煤等温吸附曲线

Fig.3 Isothermal adsorption curves of structural coals with different mass ratios

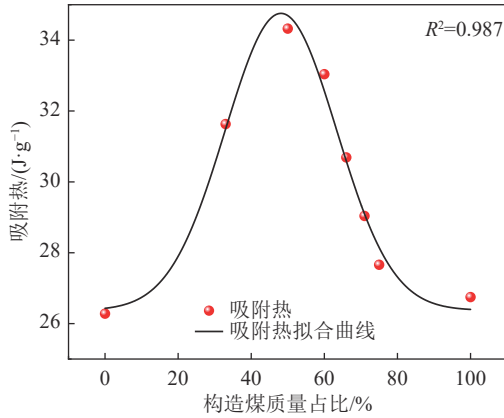


图 4 试验吸附热结果

Fig.4 Experimental adsorption heat results

变化趋势，且在占比达到 50% 时达到最大值。这是由于在吸附初期，原生煤的质量占比较多，吸附能力占主导地位，原生煤孔隙发育程度比构造煤发育程度低，此时吸附热较小。随着构造煤的增加，孔隙结构发达，吸附后微孔之间相互连通形成小孔，混合煤样中构造煤质量占比达到 50% 时，小孔的比表面积占比达到最大，吸附热也达到峰值。

2.1 不同质量占比构造煤吸附量与吸附热的关系

试验中不同质量占比构造煤的吸附量与吸附热之间的变化曲线如图 5 所示。

由图 5 可知，瓦斯吸附初期随着瓦斯吸附量的逐渐增加，试验煤样的吸附热也在增大，增长速率较大。在吸附后期煤体吸附瓦斯逐渐达到饱和，吸附热随着吸附量变化趋于稳定。

研究表明，在吸附作用过程中，初始时刻煤表面没有瓦斯分子，随着吸附的进行，煤表面的瓦斯分子会越来越多^[24-26]，已经被吸附的大量瓦斯分子会排斥后来的瓦斯分子，其分子间相互作用力随着表面

分子覆盖度逐渐增大，因此这种因素会导致随着吸附量的增加吸附热也增加。由试验结果可知，不同构造煤质量比的煤样均符合该定律。

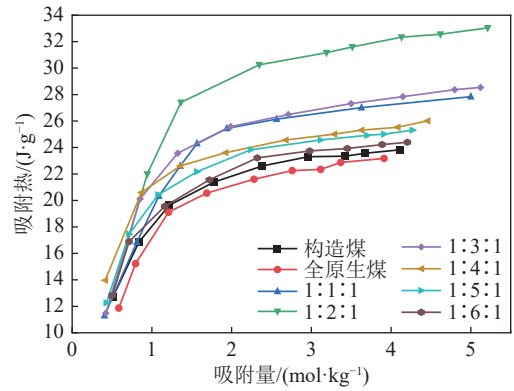


图 5 不同质量占比构造煤的吸附热与吸附量变化曲线

Fig.5 Variation curves of adsorption heat and adsorption capacity of structural coals with different mass ratios

2.2 不同质量比构造煤吸附常数 a 、 b 变化规律

试验结果中的吸附常数 a 、 b 随构造煤质量占比变化趋势如图 6 所示。

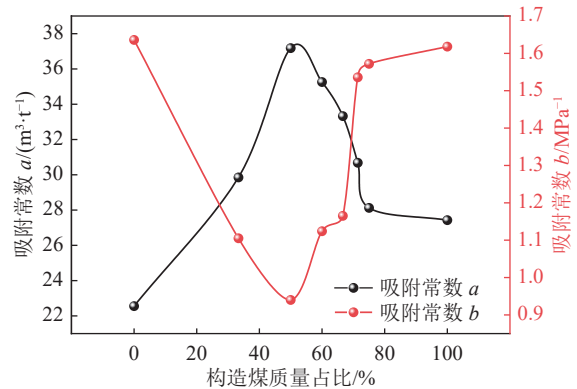


图 6 煤样吸附常数 a 、 b 随不同构造煤质量比变化关系曲线

Fig.6 Curve of relationship between adsorption constants a and b of coal samples and ratio of different masses to coal samples

吸附常数 b 表征为吸附压力系数，其变化趋势与煤样孔隙气体压力成负相关^[13]， b 也与煤体受到的有效应力大小有关，有效应力越大，越容易造成孔隙、裂隙的闭合^[27]，使煤的渗透性降低，从而增加固体骨架对瓦斯的渗透阻力^[28]。

如图 6 所示，吸附常数 a 随构造煤质量占比的增加呈现先增大后减小的趋势，在构造煤质量占比为 50% 时达到最大值，而吸附常数 b 呈现开口向上的相反变化趋势。由试验可知，构造煤比全原生煤吸附能力略强，在构造煤质量占比较小的情况下，上下 2 层原生煤对中层构造煤的构造应力比较大，构

造煤体间的孔隙气体压力比较大,导致混合煤样渗透阻力较大,此时原生煤的吸附能力占主导地位,吸附能力较小。随着构造煤质量占比不断增加,原生煤质量减少,构造应力减小,吸附能力在构造煤为50%时,达到最大值,后续减小。

3 构造煤质量占比影响下的热力学参数的变化规律

3.1 瓦斯吸附焓计算与变化规律分析

根据统计热力学,在 Langmuir 方程中,吸附常数 b 与温度 T 存在如下关系^[29]:

$$\ln(b\sqrt{T}) = \ln b_0 - \Delta H/RT \quad (2)$$

式中: b_0 为吸附分子量相关常数,取 2.3; ΔH 为吸附焓, J/mol; R 为瓦斯气体常数,取 518.2 J/(kg·K)。

由式(2)变换可知,通过试验得到吸附常数 b 以及温度便可计算出吸附焓 ΔH , 如公式(3):

$$\Delta H = -\ln\left(\frac{b\sqrt{T}}{b_0}\right)RT \quad (3)$$

焓是状态量,即只与始终状态有关^[30], 瓦斯吸附焓与温度和煤样种类有关。将等温吸附试验数据及参数代入到(3)式中,得到不同质量占比构造煤与吸附焓的关系,如图7所示。

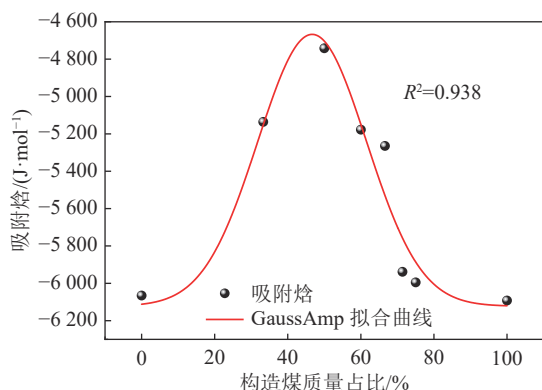


图7 不同构造煤质量占比吸附焓变化曲线

Fig.7 Variation curve of adsorption enthalpy of coal mass ratio in different structures

通过图7中的试验数据进行拟合,得到吸附焓与构造煤质量比的关系式如下:

$$\Delta H = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln \frac{x}{C})^2}{2B^2}} \quad (4)$$

式中: ΔH 为吸附焓; A, B, C 为常数; x 为构造煤质量占比。

由图7和拟合公式(4)得到, 瓦斯吸附焓值随着构造煤质量占比的增大呈现先增大后减小的趋势,

拟合后曲线呈现正态分布的趋势,在构造煤质量占比为50%时,达到最大值。所有焓值均为负值,这说明煤吸附瓦斯是放热反应,在构造煤质量占比为50%时,吸附焓的绝对值最大,即放出的热量最多,这与吸附热随构造煤质量占比变化一致。

3.2 Gibbs 表面自由能计算与变化规律分析

根据表面化学理论,当气体吸附在煤表面时,煤表面积中的瓦斯浓度大于煤结构中的瓦斯浓度,这种瓦斯浓度的差异称为表面超量 Γ ^[31]:

$$\Gamma = \frac{V}{V_0 S_s} \quad (5)$$

式中: Γ 为表面超量, mol/m²; V 为瓦斯吸附量, L; V_0 为气体摩尔体积,标况下为 22.4 L/mol; S_s 为煤的比表面积, m²/g。

煤的饱和吸附量称为 a , 则煤的比表面积可以得出:

$$S_s = \frac{aN_A\delta}{V_0} \quad (6)$$

式中: N_A 为阿伏加德罗常数; δ 为吸附瓦斯气体分子的截面积, 为 16.4×10^{-20} m²。

当煤吸附气体时,表面张力将降低,可以使用 Gibbs 方程式^[32]表达:

$$-d\delta = RT\Gamma d(\ln p) \quad (7)$$

式中: δ 为表面张力, J/m²; R 为普式气体常数; T 为绝对温度, K; p 为气压, MPa。

通过将式(5)和式(6)代入式(7)中,将 0~ P 的压力进行积分以获得在不同压力点的 Gibbs 函数 $\Delta\delta$ 的变化值。并假设气体吸附符合单层 Langmuir 吸附:

$$\Delta G = \frac{RT}{V_0 S_0} \int_0^p \frac{abp}{1+bp} dp = \frac{aRT}{V_0 S_s} \ln(1+bp) \quad (8)$$

通过 PCT 瓦斯气体吸附仪等温吸附试验得到构造煤占比条件下瓦斯吸附特征参数,结合式(8)计算得出不同构造煤质量占比吸附过程中的 Gibbs 能变化值,不同压力下构造煤 Gibbs 自由能在每个压力点下随质量占比变化如图8所示。

由图8可知,在不同质量比条件下瓦斯 Gibbs 函数变化范围为 247.57 ~ 616.97 J/cm²。在同一压力下,试验煤样的 Gibbs 自由能随着构造煤质量占比的增加呈现先减少后增加的变化规律,均在质量占比为50%时达到最低点,后续随着构造煤质量占比的增加 Gibbs 自由能逐渐升高。随着压力的增加 Gibbs 自由能不断增加,全原生煤与构造煤的表面自由能差异不大,差异平均值为 2.36 J/cm²。

煤体在吸附瓦斯过程中被理想化为由碳原子组

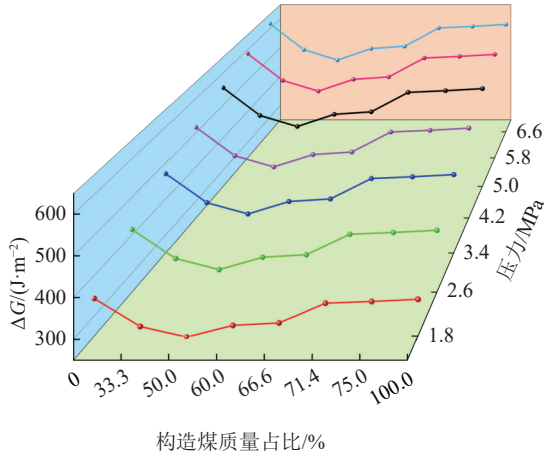


图 8 不同构造煤质量占比 Gibbs 自由能变化曲线

Fig.8 Gibbs free energy change curve of coal mass ratio in different structures

成的有机固体^[33], 由于煤表面的碳原子至少有一面暴露在空气中, 导致表面碳原子受力不饱和, 从而表面碳原子得以移向煤的内部^[34]。试验结果可以得出不同质量占比的构造煤 Gibbs 自由能函数是不同的, 对瓦斯吸附的难易程度不同, 同样也可以用来衡量煤的瓦斯吸附能力。随着表面能的增加, 煤对气体的吸附也逐渐减少。Gibbs 自由能函数越小, 说明该煤样越容易解吸, 越容易发生瓦斯突出。

3.3 瓦斯吸附熵计算与变化规律分析

吉布斯自由能 G 的定义源于热力学第一定律和第二定律数学表达式的联合式^[35]。对于热力学第一定律其数学表达式为

$$\delta Q = dU + PdV - \delta W_f \quad (9)$$

式中: U 为热力学能, J; Q 为热量, J; W 为总功, J; W_f 为流动功, J; P 为外压, MPa; V 为体积, L。

热力学第二定律的表达式:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (10)$$

式中: S 为熵, J/(mol·K); T 为环境温度, K。联合式(9)和式(10)有:

$$TdS - dU - PdV + \delta W_f \geq 0 \quad (11)$$

当体系处于等温等压的条件时, 式(11)变为

$$d(TS) - dU - d(PV) + \delta W_f \geq 0 \quad (12)$$

对式(12)进一步处理后可变为

$$-d(U + PV - TS) \geq -\delta W_f \quad (13)$$

在式(13)的基础上, 恒温、恒压、可逆过程中, 封闭系统对外所作的最大流动功等于系统 Gibbs 自由能的减少值。即

$$-dG \geq -\delta W_f \quad (14)$$

由焓的热力学定义式 $H=U+PV$, 即有:

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (15)$$

即可得到:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

即可得到吸附熵 ΔS 的公式为

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = -\ln\left(\frac{b\sqrt{T}}{b_0}\right)R - \frac{aR}{V_0S_s} \ln(1+bp) \quad (17)$$

煤体吸附瓦斯过程中系统的混乱程度用吸附熵来表征^[36], 系统的混乱程度主要取决于甲烷分子的流动性。将上述计算所得吸附焓及吸附 Gibbs 能值代入式(17)中计算可得煤体瓦斯吸附熵变 ΔS , 瓦斯吸附熵 ΔS 与构造煤的质量占比变化曲线如图 9 所示。

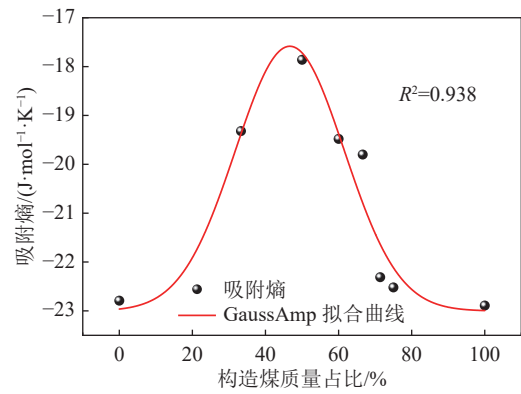


图 9 不同构造煤质量比吸附熵变化曲线

Fig.9 Variation curve of adsorption entropy of coal mass ratio in different structures

在不同质量占比条件下瓦斯吸附熵变化范围为 $-17.86 \sim -22.89$ J/(mol·K), 吸附熵小均于 0, 表明煤体瓦斯吸附过程是自由度减小、熵减小的过程, 原生质煤与构造煤的吸附熵差异值为 0.16 J/(mol·K)。

通过图 9 中的试验数据进行拟合, 得到吸附熵与构造煤质量占比的关系式如下:

$$\Delta S = \frac{A}{B\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{x^2}{C}} \quad (18)$$

式中: ΔS 为吸附熵; A, B, C 为常数; x 为构造煤质量占比。

由图 9 和拟合公式(18)得出, 随着构造煤质量占比的增大, 吸附熵呈现先增大后减小的趋势, 在构造煤质量比为 50% 时达到峰值, 吸附系统最为混乱, 此时甲烷分子在煤表面的覆盖度较小, CH₄ 分子的自由度较小, 导致煤体的吸附熵值变化较大, 容易诱导煤与瓦斯突出。

4 混合煤样的吸附热力学参数对瓦斯涌出的影响

试验煤样因其含构造煤质量递增, 引起瓦斯吸

附量与瓦斯吸附热力学参数随之变化,假设吸附量与一部分瓦斯涌出量相等,根据本文试验结论,得到吸附焓、自由能与瓦斯涌出量之间耦合的关系。

由于吸附时没有外界压力对整个吸附系统做功,吸附热的来源为自身吸附的焓变与甲烷分子在自身所做流动功之和,此时有:

$$Q = \Delta H + W_f \quad (19)$$

式中: Q 为吸附热, J/g; W_f 为流动功, J。

即有:

$$Q = \Delta H + (-V_e P) \quad (20)$$

式中: V_e 为瓦斯涌出体积, L。

由式(17)变换可得

$$P = \frac{e^{\frac{V_0 S_0 \Delta G}{aRT}} - 1}{b} \quad (21)$$

将式(1)和式(21)合并代入式(19)得

$$V_e = \frac{b[\Delta H - (26.374\ 45 + 8.380\ 48e^{-\frac{(x-0.481\ 34)^2}{0.022\ 5}})]}{e^{\frac{V_0 S_0 \Delta G}{aRT}} - 1} \quad (22)$$

通过对吸附焓公式变换与瓦斯涌出量的公式推导,得出吸附热力学参数可以影响瓦斯涌出。

将煤体孔隙假设为单元体,甲烷气体分子呈动态吸附解吸形式进出孔隙,在吸附界面上,受到范德华力的作用,产生向吸附界面靠近的运动,前面的甲烷分子被推动着移动,从而产生了流动功,这部分能量取决于吸附前后气体压力和体积的变化。在煤层开采扰动后,煤层中瓦斯气相的力学平衡状态^[33]被打破,导致瓦斯吸附态含量的变化。这使得在瓦斯脱附的过程中,流动功增加,成为造成煤层中瓦斯大量涌出的重要原因之一。

同时,瓦斯涌出时,系统中的热力学参数也会发生变化。根据热力学定理,瓦斯涌出量与吸附焓、自由能之间存在关系。特别是在含有构造煤的煤层中,构造煤具有强吸附性,导致其瓦斯含量偏大^[37-38]。此外,地质构造力和热地质作用等因素也会影响煤层中瓦斯吸附态的热力学平衡。实验结果表明,在构造煤质量比为 50% 时,吸附焓值达到最大值,此时吸附系统混乱程度最大,因此瓦斯突出事故更容易发生。

5 结 论

1) 试验煤样的吸附热值在 26.28 ~ 35.33 J/g,随着构造煤质量占比的逐渐增加吸附热值呈现先增大后逐渐减小,在构造煤质量占比达到 50% 的时候,吸

附热达到最大。吸附热与吸附常数 a 值均随着构造煤质量占比的增加呈现先增大后减小的趋势,吸附常数 b 呈现相反的变化规律。

2) 混合煤样吸附过程中 Gibbs 自由能的变化范围为 247.57 ~ 616.97 J/cm²。Gibbs 自由能随着构造煤质量占比的增加呈现先减少后增加的变化规律,并且均在质量占比为 50% 时达到最低点。而煤体瓦斯吸附焓与吸附熵随着构造煤质量占比先增加后减小;当构造煤质量占比增加到 50% 时,吸附焓与吸附熵达到最大值,此时吸附系统最为混乱,容易诱导煤与瓦斯突出。

3) 在瓦斯吸附量热试验计算结果与公式推导基础上,得到混合煤体吸附瓦斯吸附热力学参数与瓦斯涌出量的数学关系,反应出瓦斯涌出与吸附热力学参数变化有关。原生煤及构造煤质量占比近似相等时,煤体扰动后极易发生瓦斯的大量涌出,为进一步研究煤与瓦斯突出机制提供理论依据。

参考文献(References):

- [1] 汪集暘,孔彦龙,段忠丰,等.“双碳”目标下煤田区地热资源开发利用与储能技术[J]. *煤田地质与勘探*, 2023, 51(2): 1-11.
WANG Jiyang, KONG Yanlong, DUAN Zhongfeng, et al. Geothermal energy exploitation and storage in coal field under the dual carbon goal[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(2): 1-11.
- [2] 程远平,胡彪.基于煤中甲烷赋存和运移特性的新孔隙分类方法[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(1): 212-225.
CHENG Yuanping, HU Biao. A new pore classification method based on the methane occurrence and migration characteristics in coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(1): 212-225.
- [3] 杨孝波,许江,周斌,等.煤与瓦斯突出发生前后煤层温度演化规律研究[J]. *采矿与安全工程学报*, 2021, 38(1): 206-214.
YANG Xiaobo, XU Jiang, ZHOU Bin, et al. Evolution law of coal seam temperature before and after coal and gas outburst[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2021, 38(1): 206-214.
- [4] CHEN F, ZHOU C, LI G, et al. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 9(S2): S1665-S1669.
- [5] 李树刚,周雨璇,胡彪,等.低阶煤吸附孔结构特征及其对甲烷吸附性能影响[J]. *煤田地质与勘探*, 2023, 51(2): 127-136.
LI Shugang, ZHOU Yuxuan, HU Biao, et al. Adsorption pore structure characteristics of low rank coal and effect on methane adsorption performance[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(2): 127-136.
- [6] 程远平,雷杨.构造煤和煤与瓦斯突出关系的研究[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(1): 180-198.
CHENG Yuanping, LEI Yang. Causality between tectonic coal and coal and gas outbursts[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(1): 180-198.
- [7] 卢守青,王亮,秦立明.不同变质程度煤的吸附能力与吸附热力

- 学特征分析[J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(6): 130–135.
- LU Shouqing, WANG Liang, QIN Liming. Analysis on adsorption capacity and adsorption thermodynamic characteristics of different metamorphic degree coals[J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(6): 130–135.
- [8] 李祥春, 张梦婷, 李忠备, 等. 气体吸附过程中煤比表面 Gibbs 函数变化规律[J]. 煤炭学报, 2019, 44(2): 509–519.
- LI Xiangchun, ZHANG Mengting, LI Zhongbei, *et al.* Variation law of coal specific surface Gibbs function in gas adsorption process[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(2): 509–519.
- [9] 李树刚, 白杨, 林海飞, 等. CH₄、CO₂ 和 N₂ 多组分气体在煤分子中吸附热力学特性的分子模拟[J]. 煤炭学报, 2018, 43(9): 2476–2483.
- LI Shugang, BAI Yan, LIN Haifei, *et al.* Molecular simulation of adsorption thermodynamics of multicomponent gas in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(9): 2476–2483.
- [10] 林海飞, 蔚文斌, 李树刚, 等. 煤体吸附 CH₄ 及 CO₂ 热力学特性试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2018, 28(6): 129–134.
- LIN Haifei, WEI Wenbin, LI Shugang, *et al.* Experimental study on thermodynamics characteristics of CH₄ and CO₂ adsorption on coal[J]. China Safety Science Journal, 2018, 28(6): 129–134.
- [11] NODZENSKI A. Sorption and desorption of gases (CH₄, CO₂) on hard coal and active carbon at elevated pressures[J]. Fuel, 2018, 77(11): 1243–1246.
- [12] 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.
- [13] 肖鹏, 赵鹏翔, 林海飞. 混合煤样中软分层对煤与瓦斯突出的影响[J]. 西安科技大学学报, 2013, 33(1): 18–22.
- XIAO Peng, ZHAO Pengxiang, LIN Haifei. Influence of soft stratification on coal and gas outburst in mixed coal samples[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2013, 33(1): 18–22.
- [14] 赵鹏翔, 李树刚, 张远琛, 等. 混合煤样吸附瓦斯对孔隙比表面积影响的试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2016, 26(10): 104–109.
- ZHAO Pengxiang, LI Shugang, ZHANG Yuanchen, *et al.* Research on effect of methane adsorption on mixed coal on specific surface area of pore[J]. China Safety Science Journal, 2016, 26(10): 104–109.
- [15] 蔚文斌. 淮南低阶煤孔隙结构对瓦斯吸附热力学特性影响实验研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2017.
- WEI Wenbing. Experimental study on the influence of pore structure of low-rank coal in Zhunnan on thermodynamic characteristics of gas adsorption[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2017.
- [16] 宋昱, 姜波, 李明, 等. 低中煤级构造煤超临界甲烷吸附特性及吸附模型适用性[J]. 煤炭学报, 2017, 42(8): 2063–2073.
- SONG Yu, JIANG Bo, LI Ming, *et al.* Super critical CH₄ adsorption characteristics and applicability of adsorption models for low, middle-rank tectonically deformed coals[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(8): 2063–2073.
- [17] 陈向军, 赵伞, 司朝霞, 等. 不同变质程度煤孔隙结构分形特征对瓦斯吸附性影响[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(2): 118–124.
- CHENG Xiangjun, ZHAO San, SI Chaoxia, *et al.* Fractal characteristics of pore structure of coal with different metamorphic degrees and its effect on gas adsorption characteristics[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(2): 118–124.
- [18] NIE B, LIU X, YANG L, *et al.* Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy[J]. Fuel, 2015, 158: 908–917.
- [19] 洪林, 王文静, 高大猛, 等. 低温氮吸附中煤阶对临界填充孔径的影响[J]. 中国安全科学学报, 2022, 32(4): 51–58.
- HONG Lin, WANG Wenjing, GAO Dameng, *et al.* Influence of coal rank on CPSD in low-temperature N₂ adsorption[J]. China Safety Science Journal, 2022, 32(4): 51–58.
- [20] 刘慧. 混合煤样吸附特征影响因素及热力学特性实验研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2021: 26–32.
- LIU Hui. Research on factors affecting adsorption and thermodynamic characteristics of mixed coal[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2021: 26–32.
- [21] 岳基伟, 岳高伟, 曹汉生. 基于吸附层厚度理论的软硬煤吸附机理解析[J]. 煤炭学报, 2016, 41(3): 653–661.
- YUE Jiwei, YUE Gaowei, CAO Hansheng. Mechanism analysis on adsorption properties of soft and hard coal based on adsorption layer thickness theory[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(3): 653–661.
- [22] 李树刚, 赵鹏翔, 林海飞, 等. 混煤质量比对吸附常数及放散初速度的影响[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2012, 31(5): 586–589.
- LI Shugang, ZHAO Pengxiang, LIN Haifei, *et al.* Effect of mass ratio of mixed coal on adsorption constants and initial velocity of methane emission[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2012, 31(5): 586–589.
- [23] 李树刚, 孙香荣, 林海飞, 等. 混煤孔隙分布规律及其瓦斯吸附特性[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2015, 34(2): 155–159.
- LI Shugang, SUN Xiangrong, LIN Haifei, *et al.* Pore distribution regularity and gas absorption characteristics of mixed coal[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2015, 34(2): 155–159.
- [24] 蔡婷婷, 赵东. 封闭体系中煤体升温解吸的热力学特性研究[J]. 地下空间与工程学报, 2018, 14(3): 697–704.
- CAI Tingting, ZHAO Dong. Thermodynamic characteristics of coal under temperature variation desorption in closed system[J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2018, 14(3): 697–704.
- [25] 李希建, 尹鑫, 李维维, 等. 页岩对甲烷高温高压等温吸附的热力学特性[J]. 煤炭学报, 2018, 43(S1): 229–235.
- LI Xijian, YI Xin, LI Weiwei, *et al.* Thermodynamic characteristics of isothermal adsorption of methane at high temperature and pressure in shale[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(S1): 229–235.
- [26] 卢守青, 撒占友, 张永亮, 等. 高阶原生煤和构造煤等量吸附热

- 分析[J]. 煤矿安全, 2019, 50(4): 169–172.
- LU Shouqing, SA Zhanyou, ZHANG Yongliang, *et al.* Analysis on Isothermic adsorption heat of high-rank normal coal and deformed coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2019, 50(4): 169–172.
- [27] 虎维岳, 李静, 王寿全. 瓦斯在煤基多孔介质中运移及煤与瓦斯突出机理[J]. *煤田地质与勘探*, 2009, 37(4): 6–8.
- HU Weiyue, LI Jing, WANG Shouquan. The flowing and outburst mechanism of gas in coal-based pore and fractured medium[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2009, 37(4): 6–8.
- [28] AITKEN J F, FLINT S S. The application of high-resolution sequence stratigraphy to fluvial systems; a case study from the Upper Carboniferous Breathitt Group, eastern Kentucky, USA[J]. *Sedimentology*, 1995, 42(1): 3–30.
- [29] GASSER R P H. An Introduction to chemisorption and catalysis by metals[M]. Oxford: Oxford Science Publishers, Clarendon Press, 1987: 1–13.
- [30] 张学梅, 马青华, 郝静远, 等. 不同变质程度煤等量吸附焓计算过程中的热力学分析[J]. *煤质技术*, 2020, 35(5): 46–51.
- ZHANG Xuemei, MA Qinghua, HAO Jingyuan, *et al.* Thermal dynamical analysis on the calculation of isosteric enthalpy of adsorption for different coal rank coal[J]. *Coal Quality Technology*, 2020, 35(5): 46–51.
- [31] 吴俊. 煤表面能的吸附法计算及研究意义[J]. *煤田地质与勘探*, 1994, 22(2): 18–23.
- WU Jun. Calculation of coal surface energy by adsorption method and its research significance[J]. *Coal Geology & Exploration*, 1994, 22(2): 18–23.
- [32] 张增强, 张一平. 几个吸附等温模型热力学参数的计算方法[J]. *西北农业大学学报*, 1998, 26(2): 99–103.
- ZHANG Zengqiang, ZHANG Yiping. Calculation methods of thermodynamic parameters of several adsorption isothermal models[J]. *Journal of Northwest A & F University(Natural Science Edition)*, 1998, 26(2): 99–103.
- [33] 聂百胜, 何学秋, 王恩元. 煤的表面自由能及应用探讨[J]. *太原理工大学学报*, 2000, 31(4): 346–348.
- NIE Baisheng, HE Xueqiu, WANG, Enyuan. Surface free energy of coal and its calculation[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2000, 31(4): 346–348.
- [34] 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.
- 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.
- [35] 周海, 康敏. 不同过程吉布斯自由能变化值的计算公式[J]. *广州化工*, 2021, 49(14): 154–155.
- ZHOU Hai, KANG Min. Calculation formula of Gibbs free energy variation in different processes[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(14): 154–155.
- [36] 邵志国, 王起超, 刘汝海, 等. 泥炭吸附汞的热力学研究[J]. *湿地科学*, 2004, 2(3): 197–201.
- SHAO Zhiguo, WANG Qichao, LIU Ruhai, *et al.* Research on the thermodynamics of adsorption of mercury on peat[J]. *Wetland Science*, 2004, 2(3): 197–201.
- [37] 张学梅, 李东, 马青华, 等. 原生煤和构造煤的吸附等量线比较及与瓦斯突出的关系研究[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2019(12): 42–47.
- ZHANG Xuemei, LI Dong, MA Qinghua, *et al.* Research about comparison on adsorption isostere between indigenous coal and tectonic coal and its relationship with outburst of gas[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2019(12): 42–47.
- [38] 蒋静宇, 程远平, 张硕, 等. 低阶煤孔隙结构定量表征及瓦斯吸附放散特性[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(10): 3221–3233.
- JIANG Jingyu, CHENG Yuanping, ZHANG Shuo, *et al.* Quantitative characterization of pore structure and gas adsorption and diffusion properties of low-rank coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(10): 3221–3233.