

贾廷贵,吴兴玉,曲国娜. 常压下CO₂和O₂在煤体中吸附特性及扩散规律分子模拟研究[J]. 矿业科学学报,2024,9(6):977-987. DOI:10.19606/j.cnki.jmst.2024910

JIA Tinggui, WU Xingyu, QU Guona. Molecular simulation study of CO₂ and O₂ adsorption characteristics and diffusion pattern in coal body at atmospheric pressure[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2024, 9(6): 977-987. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2024910

常压下CO₂和O₂在煤体中吸附特性及 扩散规律分子模拟研究

贾廷贵,吴兴玉,曲国娜

内蒙古科技大学矿业与煤炭学院,内蒙古包头 014000

摘要:为探究CO₂、O₂在煤体中的吸附特性及扩散规律,采用巨正则系综蒙特卡洛和分子动力学方法对CO₂、O₂气体在不同摩尔比、温度和压力下煤体中的吸附及扩散过程进行了模拟研究。结果表明:①在煤体中CO₂呈簇状聚合分布,O₂呈点状分散分布;在同等条件下,吸附量、等量吸附热、平均质量密度、吸附选择性均为CO₂大于O₂;随着CO₂的摩尔比增加,CO₂的吸附量、等量吸附热和扩散系数呈增加趋势。②CO₂的质量密度随摩尔分数的增加而增大,但CO₂的摩尔分数过量增加,会导致O₂扩散系数增大;随着压力增大,CO₂的吸附选择性系数从7.67降低至3.69。③O₂的吸附性弱于CO₂,扩散呈降低趋势,而CO₂的扩散呈升高趋势;温度升高会弱化煤体对CO₂和O₂气体的吸附能力,但对O₂和CO₂扩散有显著促进效果,较高的温度有助于两气体的扩散,加速从煤体中脱附,扩散系数呈升高趋势。研究结果可为煤自燃等灾害事故的防治提供参考。

关键词:煤自燃;CO₂;O₂;吸附特性;扩散规律;分子模拟

中图分类号:X 43;TD 7

文献标志码:A

文章编号:2096-2193(2024)06-0977-11

Molecular simulation study of CO₂ and O₂ adsorption characteristics and diffusion pattern in coal body at atmospheric pressure

JIA Tinggui, WU Xingyu, QU Guona

School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou Inner Mongolia 014000, China

Abstract: In order to investigate the adsorption characteristics and diffusion law of CO₂ and O₂ in coal, the adsorption and diffusion processes of CO₂ and O₂ in coal at different molar ratios, temperatures and pressures were simulated using the grand canonical system Monte Carlo and molecular dynamics methods. The findings indicated that: ① CO₂ was distributed in clustered aggregation and O₂ was distributed in point-like dispersion in coal. Under identical conditions, the adsorption quantity, equivalent adsorption heat, average mass density, and adsorption selectivity were CO₂ > O₂. ② With the increase of the molar ratio of CO₂, the adsorption amount, the equivalent adsorption heat, and the diffusion coefficient of CO₂ exhibited a tendency to increase. The mass density of CO₂ increased with the increase of the mole fraction, but an excessive increase in the mole fraction of CO₂ results in an increase in the O₂ diffusion coefficient. With increasing pressure, the adsorption selectivity coefficient of CO₂ decreases from 7.67 to 3.69. ③ The adsorption of O₂ is weaker than that of CO₂, and the diffusion of O₂ shows a decreasing trend, while the diffusion of CO₂ shows an increasing trend. An increase in temperature has a detrimental effect on the adsorption capacity of coal for CO₂ and O₂. However, the diffusion of O₂ and

收稿日期:2024-04-17 修回日期:2024-06-08

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金(2022LHMS05019);内蒙古自治区直属高校基本科研业务费(2024QJNS094)

作者简介:贾廷贵(1979—),男,内蒙古化德人,博士,副教授,主要从事矿井通风与矿井火灾防治理论及技术方面的研究工作。E-mail: jtg2000@126.com

CO₂ exerts a significant promotional influence, with a higher temperature facilitating the diffusion of the two gases and accelerating the desorption from coal. Consequently, the diffusion coefficient demonstrates an increasing trend. The findings of this study may serve as a valuable reference for the prevention and control of spontaneous coal combustion and other related disasters.

Key words: spontaneous coal combustion; CO₂; O₂; adsorption property; diffusion pattern; molecular simulation

煤自燃倾向性是煤的客观特性,一旦与足够的氧气接触,就会发生自热,在适当的条件下发展为燃烧^[1-2]。统计数据显示,超过60%的地下火灾是由采空区自燃引起的^[3-5]。采空区遗煤自燃会产生有毒气体,引发矿井火灾,导致瓦斯爆炸等灾害发生,严重威胁矿井安全生产,并造成煤炭资源浪费^[6-8]。使用低氧、不燃烧、不助燃的混合气体防止或祛除矿井火灾的作业已经成为一种趋势。郭志国等^[9]通过试验验证了通入CO₂能使煤的自燃更难发生,对氧化煤的复燃具有一定的防控效果。CO₂具有良好的吸附性能及抑制瓦斯爆炸的性质,使用液态的CO₂会吸收大量热量,可迅速降低火区的温度,并且可进入煤体孔隙置换附着的O₂分子^[10-11]。目前,针对惰性气体防火方法,众多学者已经进行了大量的研究。朱红青等^[12]通过实验及模拟研究,为直观了解煤大分子结构模型提供了建模方法,并为研究煤自燃等灾害事故机理及防治提供了方向。LIU等^[13]分析了CO₂和N₂抑制煤自燃的气体,表明CO₂优于N₂在抑制煤自燃方面的作用。WU等^[14]采用巨正则蒙特卡洛方法(GCMC)分析了煤吸附CO₂、O₂和N₂特性,验证了向采空区注入CO₂可以减弱煤炭自燃。姜和壮等^[15]通过GCMC方法和试验表明,CO₂与N₂对煤吸附O₂起到了抑制作用。FANG等^[16]研究表明,常压下在大颗粒煤中CO₂的有效惰化效率高于N₂。SHAO等^[17]分析了TG-DSC,表明液态CO₂可以有效抑制煤自燃。WANG等^[18]通过分子动力学方法(MD)、GCMC和有限元模拟氧气的吸附—扩散—渗流行为,验证了升高温度或降低压力有效增强了O₂在煤体表面的扩散。

数值模拟是煤矿领域研究的重要工具和方法^[19]。LIU等^[20]通过数值模拟和等温吸附实验研究了含氧双组分气体混合物,验证了高温环境改变气体的扩散行为,导致扩散系数升高。林海飞等^[21]建立石墨狭缝结构模型,研究表明随着CO₂质量浓度的增大,甲烷的扩散系数降低。董轩萌等^[22]通过FTIR试验,采用GCMC和MD方法系统研究了烟煤中CO、CO₂和O₂的竞争吸附特性,表明了CO₂的竞

争吸附优势。王宇恒等^[23]通过GCMC方法研究烟煤对复合气体的竞争吸附,结果表明,随着CO₂的分压逐渐增大,O₂吸附量降低的速度逐渐达到均值,此时气体竞争吸附不显著。LI等^[24]进行了CO₂在不同温度下的吸附实验,观察到温度对气体的扩散有显著影响。张同浩等^[25]采用GCMC模拟方法研究了云南小龙潭褐煤对CH₄、O₂和N₂气体竞争吸附特性,结果表明O₂的吸附选择性系数随着温度的升高呈现减小趋势。

煤自燃是煤矿安全生产中的巨大隐患,严重威胁矿工的生命安全和生产运营。近年来,利用二氧化碳(CO₂)作为惰性气体进行煤自燃防治逐渐受到关注,CO₂的引入可以有效抑制煤层中的氧气质量浓度,从而降低自燃风险。深入研究CO₂在煤体中的行为对提高生产的安全性具有重要意义。为此,选取准东五彩湾煤为研究对象,向煤体中注入CO₂、O₂分子,采用GCMC和MD模拟研究了CO₂与O₂在不同摩尔比、压力和温度下条件下的吸附特性及扩散规律,探究了煤体对惰性气体的吸附机理和行为,为煤体中CO₂和O₂吸附和扩散过程的研究及煤自燃等灾害事故的防治提供参考价值。

1 模型和仿真方法

1.1 模型构建及参数

建立准东五彩湾煤分子结构,分子式为C₂₀₆H₁₂₈O₃₆N₂^[26],该结构以芳香碳为主,煤体以片层结构居多,煤样微晶结构芳香层片层最小间距为3.6 nm。利用Forcite模块中Geometry Optimization和Anneal功能将煤分子、CO₂和O₂分子进行优化。使用Amorphous Cell模块构建煤分子原始晶胞结构,选取1个煤分子,结构模型密度为1.25 g/cm³。煤是以芳香结构为主的不规则大分子结构^[27],选择27个基本结构单元作为1个煤分子结构单元,并构建周期性边界条件,经过Forcite模块Dynamic功能进行密度测试,结果显示煤大分子模型合理,可用于分子模拟研究。获得煤分子晶胞参数为a=b=c=48.63 Å,煤分子结构及模型如图1所示。

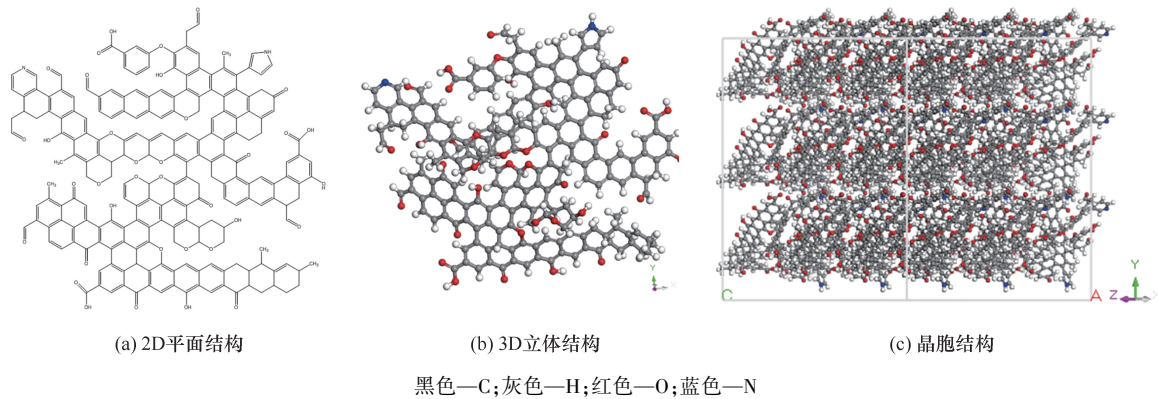


图1 煤分子结构及模型

Fig. 1 Molecular structure and modeling of coal

1.2 模拟方案

利用 Materials Studio 2020 软件,选择 Sorption 模块和 GCMC 方法,研究了煤体中的 CO₂ 与 O₂ 在不同摩尔比、压力和温度条件下的吸附特性及扩散规律,模拟方案见表 1。煤的氧化升温中,CO₂ 与 O₂ 会有相互关联性^[28]。矿井深度增加,压力会逐

渐升高,矿井中常见的气体如甲烷、CO₂ 等,其质量浓度变化也会影响局部压力^[29]。因此,确定模拟方案^[21,30]后,选择 Sorption 模块,使煤体吸附一定数量的 CO₂、O₂ 分子,模拟结果可以获得不同条件下的吸附量和等量吸附热,得到在不同摩尔比、温度和压力条件下吸附饱和的煤分子结构模型(图 2)。

表 1 不同摩尔比和不同温度及不同压力的模拟方案

Table 1 Simulation schemes with different molar ratios and different temperatures and pressures

| 模拟方案 | 摩尔比 | 温度/K | 压力/MPa |
|-------|----------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 不同摩尔比 | 0 : 1, 1 : 1, 3 : 1, 5 : 1 | 303 | 0.12 |
| 不同温度 | 3 : 1 | 303, 323, 353, 383, 403 | 0.12 |
| 不同压力 | 3 : 1 | 303 | 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15 |

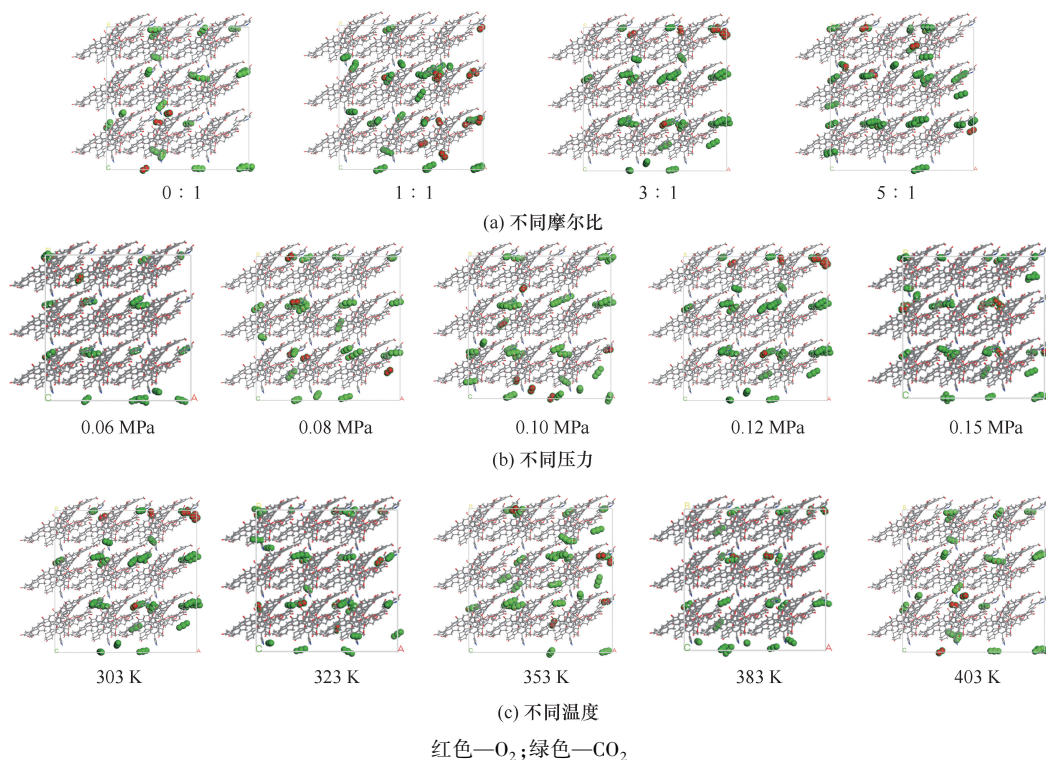


图 2 不同摩尔比、压力和温度条件下的 CO₂、O₂ 晶胞构型

Fig. 2 Cellular configurations of CO₂ and O₂ at different molar ratios, pressures and temperatures

使用 Forcite 模块的几何优化功能和退化模拟获得能量最低的煤结构模型后,采用 MD 方法,用 Forcite 模块的 Dynamics 进行分子动力学模拟,选择 Compass 力场、电荷 Forcefield assigned,精度设置为 Medium,截断半径取值 18.5 Å。总模拟时间为 100 ps,前 50 ps 用于平衡 NVT 的融合,后 50 ps 用于分析^[21,31]。采用 NVT 系综进行 50 ps 分子动力学运算,控温方法为 Andersen 热浴控温,可得到稳定的含吸附气体分子的煤构型,再使用控温方法为 Nose 热浴,执行 50 ps 动力学模拟,用于获取动力学参数,模拟过程中时间步长 1.0 fs,每 500 步输出一次结果。

2 结果与讨论

2.1 吸附量分析

使用分子模拟方法可以获得吸附的分子个数,即每个晶胞中吸附的 CO₂、O₂ 分子个数,采用下式可换算为常用的吸附量^[32]。

$$V = \frac{N_{am}}{N_a M_s} \times 10^3 \quad (1)$$

式中, V 为吸附剂的吸附量, mmol/g; N_{am} 为分子数; N_a 为晶胞数; M_s 为单个晶胞分子量; $N_a M_s$ 为煤体的摩尔质量,取值 115 037 g/mol。

不同摩尔比、压力和温度条件下 CO₂、O₂ 的吸附量见表 2。

表 2 不同摩尔比、温度和压力的 CO₂、O₂ 的吸附量

Table 2 Adsorption of CO₂ and O₂ at different molar ratios, temperatures and pressures

| 吸附量/ (mmol · g ⁻¹) | 摩尔比 | | | | 压力/MPa | | | | | 温度/K | | | | |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 : 1 | 1 : 1 | 3 : 1 | 5 : 1 | 0.06 | 0.08 | 0.10 | 0.12 | 0.15 | 303 | 323 | 353 | 383 | 403 |
| CO ₂ | 0 | 0.234 | 0.278 | 0.313 | 0.199 | 0.226 | 0.261 | 0.278 | 0.286 | 0.278 | 0.261 | 0.243 | 0.209 | 0.191 |
| O ₂ | 0.183 | 0.104 | 0.069 | 0.052 | 0.026 | 0.043 | 0.052 | 0.069 | 0.078 | 0.069 | 0.061 | 0.044 | 0.034 | 0.026 |

从图 2 和表 2 可以看出, O₂ 分子呈点状分散分布, CO₂ 分子呈簇状聚合分布; 当摩尔比、压力和温度相同时, CO₂ 的吸附量大于 O₂ 的, 因此 CO₂ 在煤中的吸附能力更强、吸附优势明显, CO₂ 与煤体的吸附作用力更强, 在吸附过程中起主导作用。随着 CO₂ 的摩尔比增加, CO₂ 的分压增大, CO₂ 的吸附量从 0.234 mmol/g 增加到 0.313 mmol/g, 而 O₂ 的吸附量有所减少, 由 0.183 mmol/g 降低至 0.052 mmol/g。CO₂ 的摩尔比增大本质是增加了其体系的分压, 所以 CO₂ 的吸附量随着 CO₂ 摩尔比增大而增加。随着压力增大, 各分子之间的间距被压缩, 从吸附量角度分析, 受压力影响 CO₂ 的吸附量大于 O₂。温度升高, 分子热运动加快, 两者吸附量均减少。因此, 注入 CO₂ 于煤体后, CO₂ 和 O₂ 产生竞争吸附, 但 CO₂ 在煤体中的吸附能力更强。

2.2 等量吸附热分析

等量吸附热是吸附能力强弱的间接反映, 产生原因是分子在吸附过程中从能级较高的位置跃迁至能级较低的位置, 从而系统内部发生了能量转变

并表现为外在热量的释放。吸附过程中的等量吸附热可以利用 Clausius Clapeyron 方程计算获得^[33-34]。在不同摩尔比、压力和温度条件下 CO₂、O₂ 的等量吸附热如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 当摩尔比、压力和温度相同时, CO₂ 的等量吸附热大于 O₂ 的, 吸附热越大, 吸附性能越好, CO₂ 与煤体相互作用力更强。同时, 2 种气体吸附热均小于 42 kJ/mol, 煤体对 CO₂、O₂ 的吸附为物理吸附。随着 CO₂ 摩尔比增加, CO₂ 会形成多个吸附层, 是 CO₂ 的等量吸附热会随其摩尔比增加而增大的一个因素。由于煤吸附气体过程中会伴有明显的热效应^[35], 因此会对等量吸附热的测定产生影响。随着更多的 CO₂ 被吸附在煤体表面, 会阻碍并占据吸附点位, 因此造成了 O₂ 等量吸附热的减少^[36]。两气体的等量吸附热均随压力增大而增加, 是因为压力增大会导致 CO₂、O₂ 和煤体表面的接触面积增加和相互作用力增大^[37]。两气体的等量吸附热均随着温度升高而下降, 是由于温度升高会破坏 CO₂、O₂ 和煤体之间的相互作用力, 削弱范德华力。

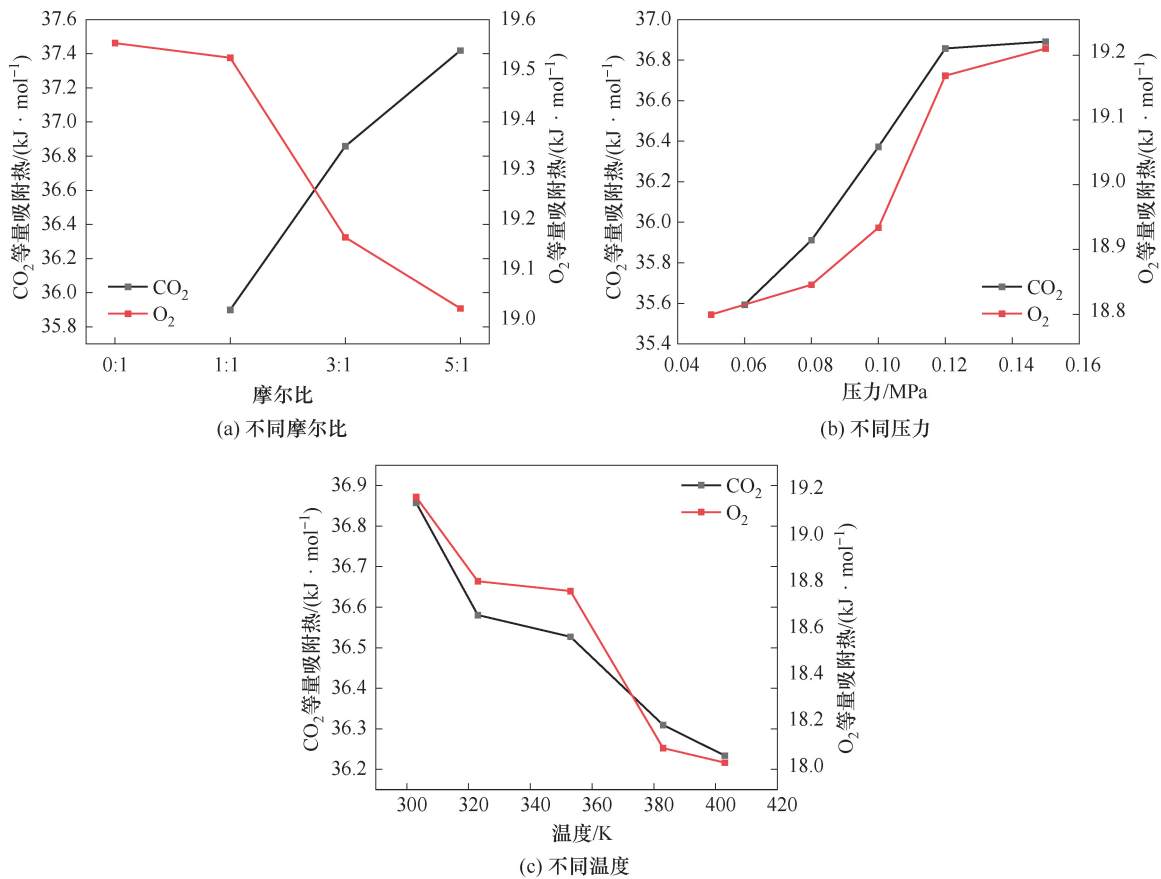


图3 不同摩尔比、压力和温度条件下 CO₂、O₂ 的等量吸附热

Fig. 3 Equivalent adsorption heat of CO₂ and O₂ at different molar ratios, pressures and temperatures

2.3 吸附选择性分析

吸附选择性可直观地看出 CO₂、O₂ 吸附竞争性强弱。CO₂ 对于 O₂ 的吸附选择性(S)可用下式计算^[38]：

$$S_{CO_2/O_2} = \frac{x_{CO_2}/x_{O_2}}{y_{CO_2}/y_{O_2}} \quad (2)$$

式中, x_{CO_2} 、 x_{O_2} 分别为吸附组分中 CO₂、O₂ 气体的摩尔比例; y_{CO_2} 、 y_{O_2} 分别为游离状态下 CO₂ 和 O₂ 气体的摩尔比例。

当吸附选择性大于 1 时,表示煤体对 CO₂ 有更强的吸附优势。不同摩尔比、压力和温度条件下 CO₂、O₂ 吸附选择性见表 3。

表3 CO₂ 对 O₂ 吸附选择性

Table 3 Adsorption selectivity of CO₂ on O₂ at different molar ratios, pressures and temperatures

| 吸附选择性 | 摩尔比 | | | | 压力/MPa | | | | | 温度/K | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 : 1 | 1 : 1 | 3 : 1 | 5 : 1 | 0.06 | 0.08 | 0.10 | 0.12 | 0.15 | 303 | 323 | 353 | 383 | 403 |
| CO ₂ 对 O ₂ | 0 | 2.33 | 4.18 | 6 | 7.67 | 5.23 | 5.01 | 4.18 | 3.69 | 4.18 | 4.29 | 5.61 | 6.12 | 7.34 |

由表 3 可见,CO₂ 对 O₂ 的吸附选择性均大于 1,说明 CO₂ 有更强的吸附优势,张同浩等^[25] 也得到过类似结论。在同等条件下,压力为 0.15 MPa 时,CO₂ 对 O₂ 吸附选择性为 3.69,显著低于在 0.06 MPa 时的 7.67。这表明,随着压力的增加,煤体和气体分子之间的距离被压缩,会使气体的吸附量增加,但也减弱了 CO₂ 对 O₂ 的竞争吸附能力。值得注意的是,随着 CO₂ 摩尔比的增加,对 O₂ 的

吸附选择性也相应提高,显著提升了竞争吸附效果。此外,大量 CO₂ 的注入降低了 O₂ 的质量浓度,从而隔绝了 O₂ 与煤体表面的接触。CO₂ 对 O₂ 的吸附选择性随着温度的升高而增加。由于在吸附过程中,除了范德华力,CO₂ 还受到较强的静电作用能影响^[38],因此 CO₂ 的吸附能力优于 O₂。

2.4 质量密度分布特征分析

选择 Forcite 模块,进行分子动力学模拟之后

使用 Forcite analysis 工具,分析的两者沿着(1,0,0)剖面方向上的相对质量密度分布。通过分析截

面(1,0,0)的质量密度,得到不同摩尔比、压力和温度条件下 CO₂、O₂ 的质量密度分布,如图4所示。

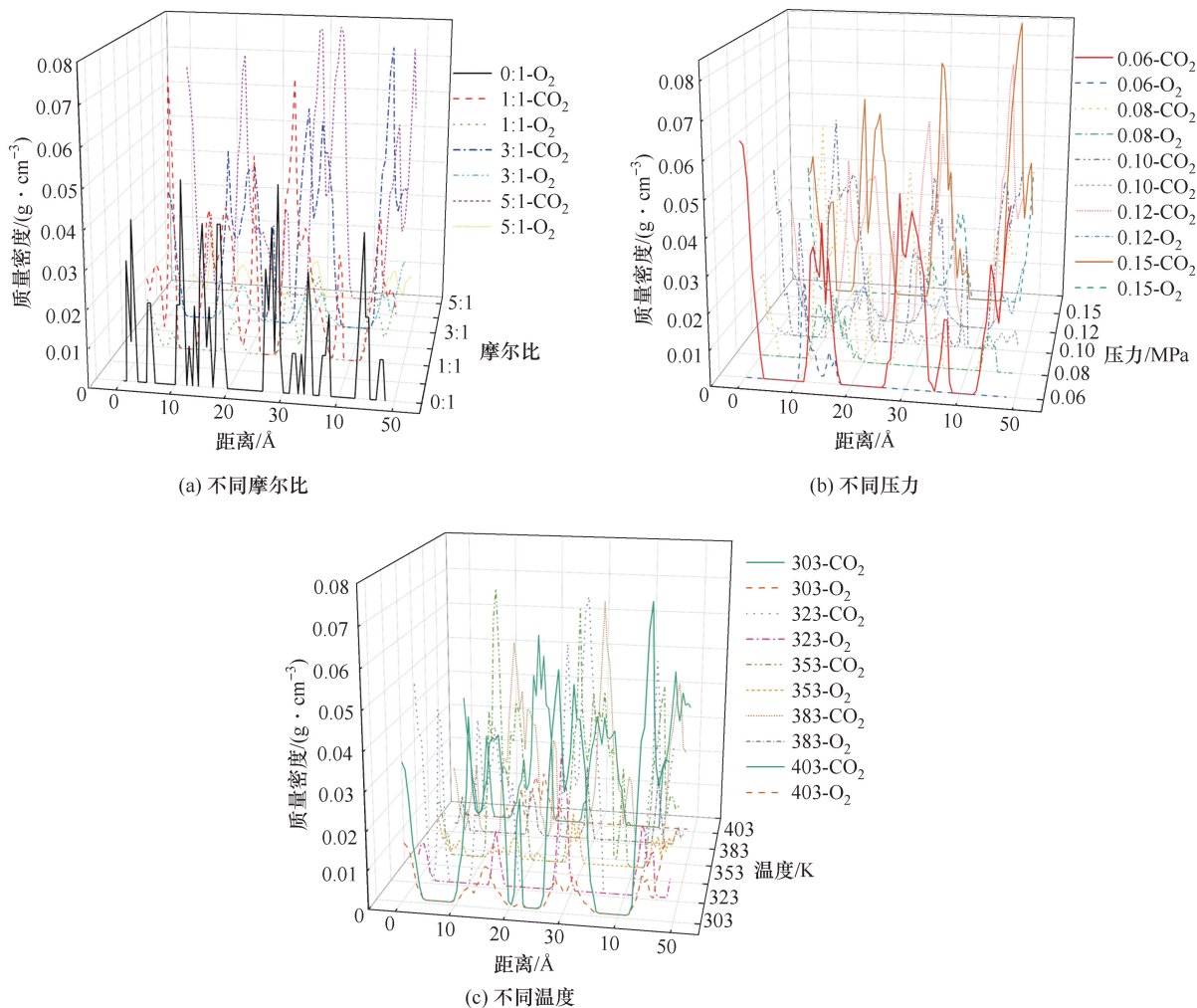


图4 不同摩尔比、压力和温度条件下 CO₂、O₂ 的质量密度分布

Fig. 4 Mass density distribution of CO₂ and O₂ at different molar ratios, pressures and temperatures

从图4可以看出,在同等条件下 CO₂ 的平均质量密度均大于 O₂, CO₂ 的聚集程度大于 O₂, O₂ 的分布比较分散^[31]。CO₂ 的质量密度与摩尔分数呈正相关,随着 CO₂ 的摩尔比增大,CO₂ 更容易置换质量密度低的 O₂ 分子并使其从煤体中脱附,表明 O₂ 与煤体之间作用力比较弱。CO₂ 和 O₂ 的质量密度均与压力呈正相关,表明总吸附量随着压力增大而增加,压力升高会在煤体表面形成稳定的吸附层,呈现局部质量密度增加。随着温度的升高,两者的质量密度均下降,表明温度升高加速了气体分子扩散及脱附于煤体。

2.5 扩散系数的分析

均方位移(MSD),指的是粒子随时间移动后的位置相对于参考位置的偏差的量度^[17]。根据均方位移方法和爱因斯坦方程,得到 CO₂ 和 O₂ 在不

同温度和压力条件下的自扩散系数(D_s)和 MSD 的关系^[39-40]:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \text{MSD}(\Delta t) = 6D_s \Delta t \tag{3}$$

$$\text{MSD}(\Delta t) = \Delta r_i(\Delta t)^2 = [r_i(\Delta t) - r_i(0)]^2 \tag{4}$$

$$D_s = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left[\sum_{i=1}^N r_i(t) - r_i(0) \right]^2 \tag{5}$$

$$D_s = \frac{k}{6} \tag{6}$$

式中,D_s为自扩散系数,m²/s;t为时间,ps;N为分子的个数;k为线性拟合的斜率;r_i(Δt) - r_i(0)为第i个分子在Δt内的向量。

根据式(3)~式(6),可得到不同摩尔比、压力和温度条件下 CO₂、O₂ 的 MSD 随模拟时间变化曲线,如图5所示。

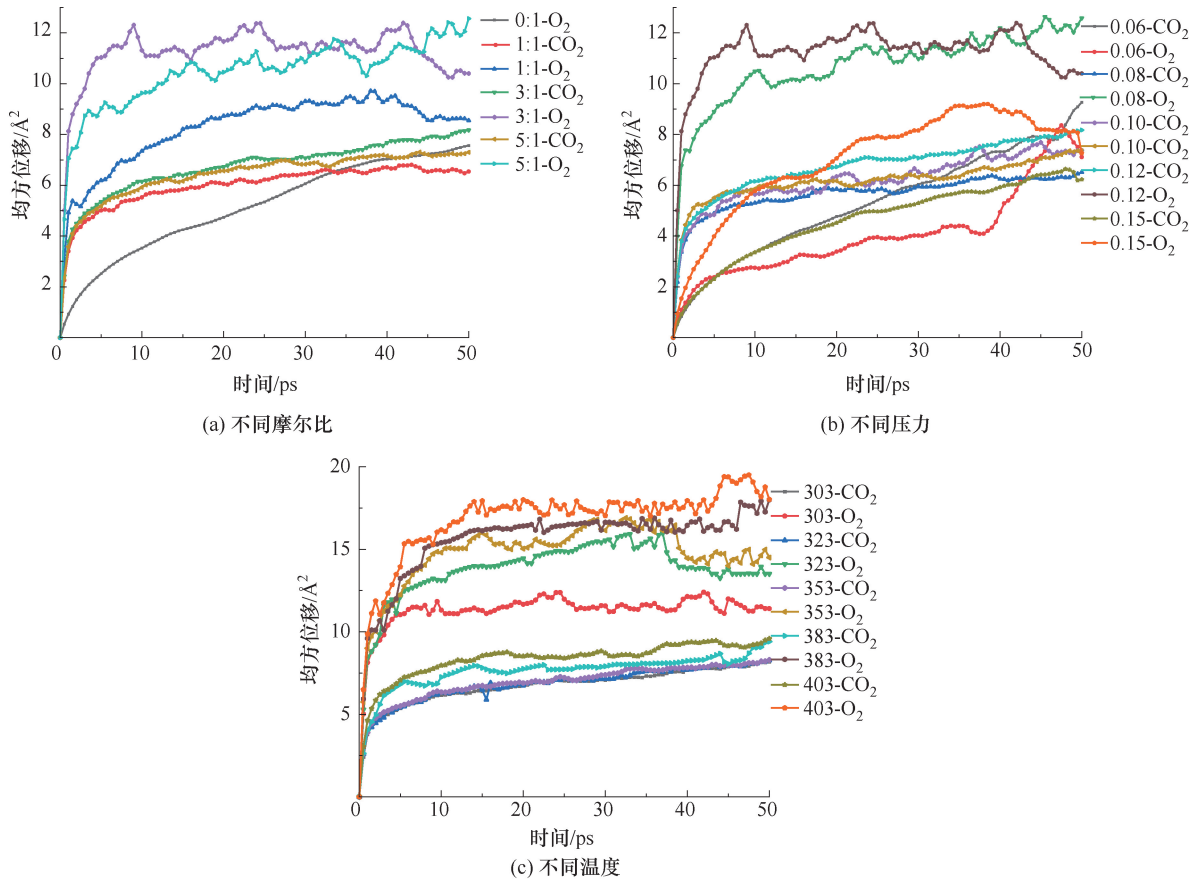


图5 不同摩尔比、压力和温度条件下 CO₂、O₂ 的 MSD 曲线

Fig. 5 MSD curves of CO₂ and O₂ at different molar ratios, pressures and temperatures

从图5可以看出,随着模拟时长的增加,CO₂、O₂的MSD增加均先迅速上升,然后缓慢上升直至平衡状态。

由图5(a)可以看出,在同等条件下,当CO₂的摩尔比增大时,CO₂、O₂的MSD均增加。在CO₂、O₂摩尔比为3:1时,两者的MSD峰值达到最大。这是CO₂与O₂竞争吸附导致O₂的MSD趋于增大,CO₂主动占据了O₂的吸附点^[41]。

由图5(b)可以看出,在同等条件下,压力在0.06~0.12 MPa阶段,CO₂的MSD呈现先升高、降

低、再升高变化;而压力为0.15 MPa时,CO₂的MSD明显减小,O₂的MSD呈现曲线变化。这是由于CO₂竞争吸附优势所导致,表明了吸附量随压力增加而增大,容易形成稳定的吸附层,吸附层会影响分子的位移量。

由图5(c)可以看出,随着温度升高,CO₂、O₂的MSD值均增大。温度升高对CO₂、O₂的扩散具有促进作用,加速了气体分子从煤体中脱附。

根据图5数据拟合分析,得到不同条件下的拟合参数(表4~表6)。

表4 不同摩尔比条件下 CO₂、O₂ 的拟合关系

Table 4 Fitted relationship between CO₂ and O₂ at different molar ratios

| 摩尔比 | $y=ax+b$ | | R^2 | | $D_s/(10^{-8}m^2 \cdot s^{-1})$ | |
|-----|------------------|-------------------|-----------------|----------------|---------------------------------|-----------------------|
| | CO ₂ | O ₂ | CO ₂ | O ₂ | CO ₂ | O ₂ |
| 0:1 | 0 | $y=0.124x+2.041$ | 0 | 0.95 | 0 | 2.06×10^{-2} |
| 1:1 | $y=0.051x+4.677$ | $y=0.076x+6.301$ | 0.88 | 0.87 | 8.50×10^{-3} | 1.27×10^{-2} |
| 3:1 | $y=0.071x+4.944$ | $y=0.028x+10.420$ | 0.82 | 0.86 | 1.19×10^{-2} | 4.60×10^{-3} |
| 5:1 | $y=0.058x+4.677$ | $y=0.082x+8.319$ | 0.83 | 0.82 | 9.6×10^{-3} | 1.37×10^{-2} |

表5 不同压力条件下 CO₂、O₂ 的拟合关系Table 5 Fitted relationship between CO₂ and O₂ under different pressure conditions

| 压力/MPa | $y=ax+b$ | | R^2 | | $D_s/(10^{-8}m^2 \cdot s^{-1})$ | |
|--------|------------------|-------------------|-----------------|----------------|---------------------------------|-----------------------|
| | CO ₂ | O ₂ | CO ₂ | O ₂ | CO ₂ | O ₂ |
| 0.06 | $y=0.014x+1.652$ | $y=0.109x+1.297$ | 0.93 | 0.81 | 2.33×10^{-3} | 1.82×10^{-2} |
| 0.08 | $y=0.045x+4.515$ | $y=0.093x+8.295$ | 0.85 | 0.74 | 7.50×10^{-3} | 1.55×10^{-2} |
| 0.10 | $y=0.066x+4.543$ | $y=0.048x+4.939$ | 0.81 | 0.87 | 1.11×10^{-2} | 8.00×10^{-3} |
| 0.12 | $y=0.071x+4.944$ | $y=0.028x+10.422$ | 0.82 | 0.86 | 1.19×10^{-2} | 4.60×10^{-3} |
| 0.15 | $y=0.104x+2.093$ | $y=0.007x+10.422$ | 0.91 | 0.29 | 1.73×10^{-2} | 1.17×10^{-3} |

表6 不同温度条件下 CO₂、O₂ 的拟合关系Table 6 Fitted relationship between CO₂ and O₂ under different temperature conditions

| 温度/K | $y=ax+b$ | | R^2 | | $D_s/(10^{-8}m^2 \cdot s^{-1})$ | |
|------|------------------|-------------------|-----------------|----------------|---------------------------------|-----------------------|
| | CO ₂ | O ₂ | CO ₂ | O ₂ | CO ₂ | O ₂ |
| 303 | $y=0.071x+4.944$ | $y=0.028x+10.418$ | 0.82 | 0.86 | 1.19×10^{-2} | 4.60×10^{-3} |
| 323 | $y=0.072x+5.009$ | $y=0.063x+10.418$ | 0.83 | 0.73 | 1.20×10^{-2} | 1.05×10^{-2} |
| 353 | $y=0.084x+5.084$ | $y=0.068x+12.921$ | 0.82 | 0.72 | 1.40×10^{-2} | 1.13×10^{-2} |
| 383 | $y=0.087x+6.051$ | $y=0.122x+13.624$ | 0.72 | 0.76 | 1.45×10^{-2} | 2.03×10^{-2} |
| 403 | $y=0.095x+6.639$ | $y=0.152x+10.653$ | 0.87 | 0.83 | 1.53×10^{-2} | 2.53×10^{-2} |

根据表4~表6可知,当CO₂和O₂摩尔比为5:1时,O₂的扩散系数为 $1.37 \times 10^{-10} m^2/s$,是因为大量的CO₂置换O₂导致扩散加剧;而CO₂的扩散系数为 $9.6 \times 10^{-11} m^2/s$,是因为CO₂形成个吸附层,减缓了CO₂的扩散系数的增加。同时,随着摩尔比增加,CO₂对O₂有明显的竞争吸附作用,而这也导致O₂的扩散系数短暂增加、CO₂的扩散系数减小。这是由于CO₂的摩尔组分增大,从而加快了O₂从煤体中脱附,造成气体扩散阻力增加。温度升高对CO₂和O₂的扩散均具有明显的促进作用,分子热运动强,气体扩散系数升高,温度升高使大量O₂脱附煤体^[42]。随着压力增大,CO₂扩散系数呈增加趋势,而O₂的扩散系数减小。结合表2来看,CO₂的吸附能力强于O₂,CO₂表现出扩散系数升高趋势,同时增加煤体吸附气体量,增大压力会束缚煤分子与气体分子脱附。

3 结论

利用GCMC和MD方法,系统研究了煤体在不同摩尔比、压力和温度条件下对CO₂、O₂的吸附和扩散行为,考察了吸附量、等量吸附热、吸附选择性、质量密度分布特征和扩散系数等关键参数,揭示了两种气体在煤体孔隙中的竞争吸附与扩散差异性。得出以下结论。

(1) 在CO₂与O₂竞争吸附中,CO₂表现出显

著优势,会使O₂的吸附量降低。在同等条件下,在煤体的CO₂吸附量远大于O₂。

(2) 煤体对CO₂的等量吸附热大于O₂的,摩尔比、温度和压力的变化对等量吸附热的线性关系不明显。摩尔比增加或温度升高,CO₂对O₂吸附选择性增强,而随压力增大呈现减小趋势。

(3) 摩尔比增大会加速O₂脱附于煤体,使煤体的主要吸附质成为CO₂。压力增大会束缚气体扩散,由于CO₂的吸附能力强于O₂,CO₂表现出扩散系数升高趋势,同时增加煤体吸附气体量。温度升高会破坏CO₂、O₂和煤体之间的相互作用,使两气体的扩散系数呈升高趋势。

参考文献

- [1] XIA T Q, ZHOU F B, WANG X X, et al. Controlling factors of symbiotic disaster between coal gas and spontaneous combustion in longwall mining gobs[J]. Fuel, 2016, 182: 886-896.
- [2] 周福宝,夏同强,史波波. 瓦斯与煤自燃共存研究(II): 防治新技术[J]. 煤炭学报, 2013, 38(3): 353-360.
ZHOU Fubao, XIA Tongqiang, SHI Bobo. Coexistence of gas and coal spontaneous combustion(II): new prevention and control technologies[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(3): 353-360.

- [3] 夏同强. 瓦斯与煤自燃多场耦合致灾机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.
XIA Tongqiang. Study on multi-field coupling disaster mechanism of gas and coal spontaneous combustion [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2015.
- [4] 苏现波, 宋金星, 郭红玉, 等. 煤矿瓦斯抽采增产机制及关键技术[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(12): 1-30.
SU Xianbo, SONG Jinxing, GUO Hongyu, et al. Increasing production mechanism and key technology of gas extraction in coal mines[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(12): 1-30.
- [5] 杨小彬, 聂朝刚, 张子鹏, 等. 浅埋综采面采空区遗煤 CO 产生规律实验研究[J]. 矿业科学学报, 2021, 6(1): 51-59.
YANG Xiaobin, NIE Chaogang, ZHANG Zipeng, et al. Experimental study on CO generation law of coal left in goaf in shallow-buried comprehensive and mechanized coal mining face [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2021, 6(1): 51-59.
- [6] 蓝航, 陈东科, 毛德兵. 我国煤矿深部开采现状及灾害防治分析[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(1): 39-46.
LAN Hang, CHEN Dongke, MAO Debing. Current status of deep mining and disaster prevention in China [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(1): 39-46.
- [7] WANG S B, LUO K L, WANG X, et al. Estimate of sulfur, arsenic, mercury, fluorine emissions due to spontaneous combustion of coal gangue: an important part of Chinese emission inventories [J]. Environmental Pollution, 2016, 209: 107-113.
- [8] YAN H W, NIE B S, LIU P J, et al. Experimental assessment of multi-parameter index gas correlation and prediction system for coal spontaneous combustion[J]. Combustion and Flame, 2023, 247: 112485.
- [9] 郭志国, 王蓉, 张俊, 等. CO₂ 防控氧化煤复燃效率的试验研究[J]. 矿业科学学报, 2021, 6(2): 160-165.
GUO Zhiguo, WANG Rong, ZHANG Jun, et al. Experimental research on the fire-fighting effects of CO₂ on the recrudescence process of oxidized coal [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2021, 6(2): 160-165.
- [10] 余明高, 王亮, 李海涛, 等. 我国煤矿防灭火材料的研究现状及发展趋势[J]. 矿业安全与环保, 2022, 49(4): 22-36.
YU Minggao, WANG Liang, LI Haitao, et al. Research status and development trend of fire-extinguishing materials in Chinese coal mines [J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2022, 49(4): 22-36.
- [11] 秦波涛, 仲晓星, 王德明, 等. 煤自燃过程特性及防治技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(1): 66-99.
QIN Botao, ZHONG Xiaoxing, WANG Deming, et al. Research progress of coal spontaneous combustion process characteristics and prevention technology [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(1): 66-99.
- [12] 朱红青, 何欣, 霍雨佳, 等. 褐煤分子结构模型构建与优化[J]. 矿业科学学报, 2021, 6(4): 429-437.
ZHU Hongqing, HE Xin, HUO Yujia, et al. Construction and optimization of lignite molecular structure model [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2021, 6(4): 429-437.
- [13] LIU X Q, HE X, QIU N X, et al. Molecular simulation of CH₄, CO₂, H₂O and N₂ molecules adsorption on heterogeneous surface models of coal [J]. Applied Surface Science, 2016, 389: 894-905.
- [14] WU S Y, JIN Z X, DENG C B. Molecular simulation of coal-fired plant flue gas competitive adsorption and diffusion on coal [J]. Fuel, 2019, 239: 87-96.
- [15] 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 difference during coal spontaneous combustion process in noble gas atmosphere [J]. China Safety Science Journal, 2020, 30(4): 60-67.
- [16] FANG X Y, WANG H Y, TAN B, et al. Experimental comparison study of CO₂ and N₂ inerted loose coal based on atmospheric pressure gas replacement [J]. Fuel, 2022, 328: 125347.
- [17] SHAO Z Z, TAN B, LI T Z, et al. Study on oxidation and pyrolysis characteristics of lignite damaged by liquid CO₂ at low-temperature [J]. Fuel, 2022, 323: 124371.
- [18] WANG W C, WANG P, CAO Z, et al. Study on adsorption-diffusion-seepage behavior of oxygen in coal gangue under the coupling of temperature and pressure [J]. Materials Today Communications, 2023, 36: 106817.
- [19] 曾静伟, 景国勋, 朱崎峰. 煤矿深部开采领域研究现状可视化分析 [J]. 矿业科学学报, 2022, 7(6): 752-762.
ZENG Jingwei, JING Guoxun, ZHU Qifeng. Visualization analysis of current research situation in field of deep coal mining [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2022, 7(6): 752-762.
- [20] LIU W, CHU X Y, QI M H, et al. Adsorption and diffusion behavior of two-component gases in coal parti-

- cles at different temperatures [J]. Fuel, 2023, 339: 126899.
- [21] 林海飞,刘静波,严敏,等. CO_2/CH_4 在煤储层中扩散规律的分子动力学模拟[J]. 中国安全生产科学技术, 2017, 13(1): 84-89.
LIN Haifei, LIU Jingbo, YAN Min, et al. Molecular dynamics simulation on diffusion rules of CO_2/CH_4 in coal reservoir[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2017, 13(1): 84-89.
- [22] 董轩萌,郭立稳,董宏伟,等. 烟煤的 CO 、 CO_2 和 O_2 竞争吸附特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 111-121.
DONG Xuanmeng, GUO Liwen, DONG Xianwei, et al. Study on competitive adsorption characteristics of CO , CO_2 and O_2 in bituminous coal [J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 111-121.
- [23] 王宇恒,史波波,赵翔翔,等. 复合惰气在采空区遗煤中竞争吸附的分子动力学模拟研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2022, 18(9): 82-88.
WANG Yuheng, SHI Bobo, ZHAO Pengxiang, et al. Study on molecular dynamics simulation of competitive adsorption of compound inert gas in residual coal of goaf[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2022, 18(9): 82-88.
- [24] LI D Y, LIU Q F, WENIGER P, et al. High-pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH_4 and CO_2 on coals[J]. Fuel, 2010, 89(3): 569-580.
- [25] 张同浩,陈明义,田富超,等. 褐煤中 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 气体竞争吸附特性的分子模拟研究[J]. 矿业科学学报, 2023, 8(6): 817-827.
ZHANG Tonghao, CHEN Mingyi, TIAN Fuchao, et al. Molecular simulation on competitive adsorption characteristics of $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ gas in lignite[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2023, 8(6): 817-827.
- [26] 柴双奇,曾强. 基于量子化学的准东五彩湾煤分子结构模型构建与特征分析[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4504-4516.
CHAI Shuangqi, ZENG Qiang. Molecular model construction and structural characteristics analysis of Wucuiwan coal in Eastern Junggar Coalfield based on quantum chemistry theory[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4504-4516.
- [27] 白向飞. 中国煤中微量元素分布赋存特征及其迁移规律试验研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2003.
BAI Xiangfei. Experimental study on distribution and occurrence characteristics and migration law of trace elements in China coal[D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2003.
- [28] 陈荣芳,郭志国,张俊,等. 氧化煤低温氧化特性及演化规律[J]. 矿业科学学报, 2022, 7(4): 498-504.
CHEN Rongfang, GUO Zhiguo, ZHANG Jun, et al. Characteristics and evolution law of low-temperature oxidation of oxidized coal at recrudescence stage[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2022, 7(4): 498-504.
- [29] 王涌宇. 煤氧化过程中氢气生成特性和释放机理的实验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
WANG Yongyu. Experimental study on hydrogen generation characteristics and release mechanism during coal oxidation[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [30] 高江涛,冉小波,霍宇航. 常压下 $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{CO}_2$ 在阜生矿煤样表面吸附热力学研究[J]. 煤炭技术, 2022, 41(8): 136-139.
GAO Jiangtao, RAN Xiaobo, HUO Yuhang. Thermodynamics study on adsorption of $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{CO}_2$ on surface of fusheng coal sample at normal pressure[J]. Coal Technology, 2022, 41(8): 136-139.
- [31] CHEN C, SUN J Y, ZHANG Y, et al. Adsorption characteristics of CH_4 and CO_2 in organic-inorganic slit pores[J]. Fuel, 2020, 265: 116969.
- [32] 伦嘉云. 煤体纳米孔隙结构气体吸附特性研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2020.
LUN Jiayun. Study on gas adsorption characteristics of coal nano-pore structure[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, Beijing, 2020.
- [33] XIANG J H, ZENG F G, LI B, et al. Construction of macromolecular structural model of anthracite from Chengzhuang coal mine and its molecular simulation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(4): 391-400.
- [34] NIE B S, WANG L K, LI X C, et al. Simulation of the interaction of methane, carbon dioxide and coal[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013, 23(6): 919-923.
- [35] 解北京,丁浩,严正. 烟煤吸附、解吸过程中热流特征实验初探[J]. 矿业科学学报, 2021, 6(4): 462-471.
XIE Beijing, DING Hao, YAN Zheng. Heat flow characteristics of bituminous coal adsorption and desorption process[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2021, 6(4): 462-471.
- [36] 周步壮. 多元气体竞争吸附对煤低温氧化特性影响机制研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
ZHOU Buzhuang. Study on the mechanism of multi-gas

- competitive adsorption on low temperature oxidation characteristics of coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology,2022.
- [37] 张遵国. 煤吸附/解吸变形特征及其影响因素研究[D]. 重庆: 重庆大学,2015.
- ZHANG Zunguo. Study on deformation characteristics of coal adsorption/desorption and its influencing factors [D]. Chongqing: Chongqing University,2015.
- [38] 武司苑, 邓存宝, 戴凤威, 等. 煤吸附 CO₂、O₂ 和 N₂ 的能力与竞争性差异[J]. 环境工程学报,2017,11(7): 4229-4235.
- WU Siyuan, DENG Cunbao, DAI Fengwei, et al. Differences of ability and competitiveness on coal adsorbing CO₂, O₂ and N₂[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2017,11(7): 4229-4235.
- [39] DONG X H, XU W J, LIU R J, et al. Insights into adsorption and diffusion behavior of shale oil in slit nanopores: a molecular dynamics simulation study [J]. Journal of Molecular Liquids,2022,359: 119322.
- [40] 郑学召, 吴朔, 文虎, 等. 不同温度压力下煤对 CO₂ 吸附扩散规律研究[J]. 煤矿安全,2023,54(9): 60-65.
- ZHENG Xuezhao, WU Shuo, WEN Hu, et al. Study on CO₂ adsorption and diffusion law of coal under different temperatures and pressures[J]. Safety in Coal Mines, 2023,54(9): 60-65.
- [41] BAI Y, LIN H F, LI S G, et al. Molecular simulation of N₂ and CO₂ injection into a coal model containing adsorbed methane at different temperatures[J]. Energy, 2021,219: 119686.
- [42] LONG H, LIN H F, YAN M, et al. Adsorption and diffusion characteristics of CH₄, CO₂, and N₂ in micropores and mesopores of bituminous coal: molecular dynamics[J]. Fuel,2021,292: 120268.

(责任编辑:陈贵仁)