



移动扫码阅读

董轩萌, 郭立稳, 董宪伟, 等. 烟煤的 CO、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 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 carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen competitive adsorption properties of bituminous coals[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 111-121.

## 烟煤的 CO、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 竞争吸附特性研究

董轩萌<sup>1</sup>, 郭立稳<sup>1,2</sup>, 董宪伟<sup>1,2</sup>, 王福生<sup>1,2</sup>

(1. 华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063210; 2. 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北 唐山 063210)

**摘要:**为明晰煤与 CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 之间的吸附规律, 研究 CO 与 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 在煤中的竞争关系, 以钱家营烟煤为研究对象, 基于傅里叶变换红外光谱(FTIR)的试验结果, 通过定量分析和分子单元参数构建的方法, 构建钱家营烟煤分子晶胞结构(C<sub>1160</sub>H<sub>860</sub>O<sub>80</sub>N<sub>20</sub>), 为验证构建模型的准确性, 利用量子化学计算模拟分子的红外光谱, 计算结果与试验结果基本吻合。在此基础上, 采用巨正则蒙特卡罗和分子动力学方法, 研究压力(0~16 MPa)、温度(20~60 ℃)对煤吸附 CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 的影响。研究表明: 拟合的等温吸附曲线符合 Langmuir 方程, 在相同压力下, 温度越高, CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 吸附能力越弱, 在相同温度下, 煤层埋深压力与吸附量之间呈正相关趋势, 单一气体 CO、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的吸附量为 CO<sub>2</sub>>O<sub>2</sub>>CO, 且 CO<sub>2</sub> 率先达到饱和吸附状态; 二元组分气体的竞争吸附结果显示, 在低压或浅埋深煤层, CO<sub>2</sub>/CO 的吸附选择性有明显优势, 随压力变化, O<sub>2</sub>/CO 的吸附选择性变化不明显。CO<sub>2</sub> 的竞争吸附能力大于 CO, 随 CO 物质的量分数增加, CO<sub>2</sub> 的吸附量减少; 在 CO 与 O<sub>2</sub> 物质的量之比≤1 时, O<sub>2</sub> 的竞争吸附量大于 CO, 而 CO 物质的量远大于 O<sub>2</sub> 时, CO 的吸附量大于 O<sub>2</sub>, 所以 CO 物质的量分数越高, 对 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的吸附能力起到抑制作用。在 CO 异常浓度较高的烟煤煤层, 利用注射 CO<sub>2</sub> 控制灭火的效果不显著, 所以还应控制工作面漏风量, 以防 CO 脱附煤体, 保证井下 CO 浓度在规定允许范围。

**关键词:** 烟煤; 竞争吸附; 分子模拟; 吸附特性; 分子结构

中图分类号: TD752.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)06-0111-11

### Study on carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen competitive adsorption properties of bituminous coals

DONG Xuanmeng<sup>1</sup>, GUO Liwen<sup>1,2</sup>, DONG Xianwei<sup>1,2</sup>, WANG Fusheng<sup>1,2</sup>

(1. College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2. Mining Development and Safety Technology Key Lab of Hebei Province, Tangshan 063210, China)

**Abstract:** In order to clarify the adsorption pattern between coal and CO, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, the competition between CO and CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in coal is studied. Qianjiaying bituminous coal is used as the research object, and the molecular unit parameters are calculated by quantitative analysis method based on the experimental results of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The molecular cell structure of Qianjiaying bituminous coal is constructed (C<sub>1160</sub>H<sub>860</sub>O<sub>80</sub>N<sub>20</sub>). To verify the accuracy of the model, the infrared spectrum of molecules is simulated by quantum chemical calculation, and the calculated results are basically consistent with the experimental results. On this basis, the effects of pressure(0-16 MPa) and temperature(20-60 ℃) on the adsorption of CO, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by coal are investigated by using the Grand canonical Monte Carlo (GCMC) and molecular dynamics (MD) methods. From the experimental results, it can be concluded that the fitted isothermal adsorption curves conformed to the Langmuir equation. Under the same pressure, the adsorption capacity of CO, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> is weaker as the temperature increases. At the same temperature, there is a positive correlation trend between the burial pressure of coal seam and the adsorption amount. The magnitude of adsorption of single gases CO, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> is CO<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> > CO, and CO<sub>2</sub> can reach saturation adsorption state in the first. The competitive adsorption results of binary gases show that the adsorption selectivity of CO<sub>2</sub>/CO

收稿日期: 2022-05-29

责任编辑: 宫在芹

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-0125

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974128)

作者简介: 董轩萌(1998—), 女, 山东泰安人, 博士研究生。E-mail: 2417506170@qq.com

has obvious advantages in low-pressure or shallow buried coal seams. However, the adsorption selectivity of  $O_2/CO$  did not change significantly with the change of pressure. The competitive adsorption capacity of  $CO_2$  is greater than that of  $CO$ , and the adsorption capacity of  $CO_2$  decreases with the increase of  $CO$  concentration; The competitive adsorption of  $O_2$  is greater than  $CO$  when the ratio of  $CO$  to  $O_2$  molar concentration is  $\leq 1$ , but the adsorption of  $CO$  is greater than  $O_2$  when the molar concentration of  $CO$  is much greater than  $O_2$ . Therefore, the molar concentration of  $CO$  is high, which inhibits the adsorption capacity of  $CO_2$  and  $O_2$ . In other words, in bituminous coal seams with high abnormal  $CO$  concentration, the effect of using  $CO_2$  injection to control fire extinguishing is not significant, so the amount of air leakage from the working face should also be controlled to prevent  $CO$  from desorption to the coal body and to ensure that the  $CO$  concentration in the well is within the permissible range.

**Key words:** bituminous coal; competitive adsorption; molecular simulation; adsorption characteristics; molecular structure

## 0 引言

烟煤是自然界中分布最广的煤种<sup>[1]</sup>,中国烟煤主要分布在北方各省,其中华北地区的烟煤储量占全国总储量的60%以上。在烟煤赋存区域易发生灾害,例如重庆硯石台煤矿“6·3”重大瓦斯爆炸事故是由于煤炭自燃,煤自燃不仅浪费煤炭资源,而且严重威胁工业安全。对煤结构的研究能从根本上了解煤自燃发火机理,煤中赋存的 $O_2$ 可以促使煤自燃,参与煤氧反应之前, $O_2$ 先在煤官能团表面发生物理吸附<sup>[2-6]</sup>,为防止 $O_2$ 达到饱和和吸附进而参与化学反应,方熙杨等<sup>[7]</sup>等设计试验,利用惰性气体驱替 $O_2$ ,李珊珊<sup>[8]</sup>、陈亮等<sup>[9]</sup>利用试验测定褐煤对 $O_2$ 的物理吸附,得出比表面积大的低变质程度煤吸氧量偏大的结论,鲁金涛等<sup>[10]</sup>、程敢等<sup>[11]</sup>进一步模拟 $O_2$ 的物理吸附机理,并比较 $CO_2$ 、 $O_2$ 及其他小分子在褐煤中的吸附状态,发现 $O_2$ 主要通过范德华力吸附。 $CO_2$ 作为煤氧反应生成的温室气体<sup>[12-13]</sup>,又作为常见灭火成分,武司苑等<sup>[14]</sup>利用巨正则系综蒙特卡罗方法模拟比较了氧化生成物 $CO_2$ 与 $O_2$ 之间的竞争能力, $CO_2$ 除了通过范德华力吸附,还通过静电作用吸附,所以竞争能力通常为 $CO_2 > O_2$ 。多数学者比较 $CO_2$ 和 $CH_4$ 的竞争吸附规律,ZHOU等<sup>[15-16]</sup>、GAO等<sup>[17]</sup>、WANG等<sup>[18]</sup>、ZHANG等<sup>[19]</sup>、丁艺<sup>[20]</sup>、隋宏光等<sup>[21-22]</sup>探讨了褐煤或有机质中 $CO_2$ 与 $CH_4$ 的竞争吸附行为,为深入了解甲烷吸附机理并使其解吸,一些学者将 $CO_2$ 与 $N_2$ 吸附效果对比,BAI等<sup>[23]</sup>构建吸附甲烷的低能煤模型,发现注入 $CO_2$ 促进甲烷解吸的效果优于 $N_2$ ,SONG等<sup>[24-25]</sup>针对煤镜质体中的吸附行为,对比 $CO_2$ 、 $CH_4$ 和 $N_2$ 在煤表面吸附状态,得出 $CO_2$ 更容易作用于煤镜质体分子模型(CVMM)的结论。但对于一些 $CO$ 异常来源的矿井,忽略了 $CO$ 实际存在在工作面上的危险性,所以ZHU等<sup>[26]</sup>、张九零等<sup>[27]</sup>利用试验仪器分析煤吸附 $CO$ 的性能。DENG等<sup>[28-29]</sup>在试验的基础上模拟 $CH_4$ 和 $CO$ 混合物的爆炸过程和爆炸浓度限

值,周健<sup>[30]</sup>利用量子化学计算 $CO$ 、 $CO_2$ 在煤表面的吸附特性,明晰了 $CO$ 与其他气体混合竞争吸附过程,得到吸附时亲和顺序为 $CO_2 > CO$ 。煤的氧化自燃不是 $CO$ 来源的唯一途径,已有学者验证煤中原生赋存 $CO$ <sup>[31-33]</sup>,成煤过程中的原生 $CO$ 也会造成 $CO$ 超标,《煤矿安全规程》规定井下 $CO$ 体积分数允许值不超过0.0024%<sup>[34]</sup>,在实际生产过程中,利用 $CO$ 作为指标气体判断煤层自燃也较常见<sup>[35-36]</sup>,因此研究 $CO$ 在煤中的吸附情况是有必要的,虽然ZHANG等<sup>[37]</sup>利用分子模拟分析褐煤中 $CO$ 与其他小分子的竞争,但缺少 $CO$ 与其他小分子的吸附选择性比较。

鉴于此,为了明确烟煤中的 $CO$ 与其他小分子之间的竞争特性和吸附量,笔者针对 $CO$ 在煤层中赋存、扩散行为,通过傅里叶红外光谱试验计算分子结构参数,构建烟煤的分子简化模型和超晶胞结构,对比吸附系统中不同温度和埋深压力下单组分气体 $CO$ 、 $CO_2$ 和 $O_2$ 的吸附量,分析烟煤吸附气体差异,模拟 $CO$ 与 $CO_2$ 、 $O_2$ 之间的二元吸附竞争关系,获得不同物质的量 $CO$ 与 $CO_2$ 、 $O_2$ 的吸附选择性能力,比较吸附选择性在不同压力下的大小,为采空区的 $CO$ 防治和煤自燃防火提供理论依据。

## 1 试验与模拟

### 1.1 试验与分析

#### 1.1.1 煤样基础试验

依据GB/T 482—2008《煤层煤样采取方法》标准,采集矿井工作面新鲜煤炭样品,选取开滦集团钱家营矿区煤样,通过缩分、筛分和研磨等操作,将煤样粒径控制至0.074 mm(200目)以下,装入密封袋贴好标签备用。使用Vario EL III型有机元素测定仪及全自动测硫仪测得煤样的主要元素含量<sup>[38]</sup>;使用5E-MAG6700全自动工业分析仪进行工业分析,由于环境条件影响,工业分析结果存在较大差距,以GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》为基础,使自然干燥并除去外部水分后的煤为基准煤,控制煤粒径范围小于0.2 mm。依据GB5751—86《中国煤炭

分类国家标准》，煤样属于烟煤亚类焦煤，水分、灰分和各种元素组成见表 1。

表 1 烟煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of bituminous coal

煤样	工业分析				元素分析					%
	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{daf}$	$FC_{ad}$	$S_{td}$	$O_{daf}$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	
钱家营烟煤	0.65	15.75	28.39	60.33	0.52	7.59	85.24	4.83	1.72	

### 1.1.2 傅里叶变换红外光谱试验

将颗粒直径小 0.074 mm(200 目)的煤与 KBr 充分混合,选择卤化剂压片法进行红外光谱测试,测试仪器为日本产品岛津 FTIR-8400 傅里叶变换红外光谱仪,主要参数设置为:图像分辨率为  $4.0\text{ cm}^{-1}$ ,波数为  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ,扫描煤样 30 次,对 2 种煤进行 FTIR 分析,得出每个波数对应的吸光度曲线<sup>[39]</sup>。

FTIR 谱中的官能团区域为  $1300\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ,指纹区域波数为  $650\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ ,红外指纹区域类似于人类指纹,代表一些官能团的特征峰,用来区分物质结构细微不同。图 1 为进行基线校准后的煤样峰谱走势。在指纹区域,吸收峰在  $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$  代表芳香环的变化,在  $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  主要代表醚键破坏和重组;在官能团区域具有明显峰型。

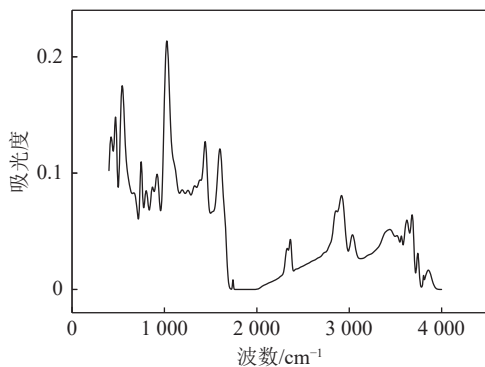


图 1 试验煤样的 FTIR 光谱

Fig.1 FTIR spectrum of experimental coal sample

将煤的 FTIR 谱图分段对比及分峰拟合量化计算,使波数  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  的峰群分为 4 个区域: $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$  范围的芳环取代氢, $1000\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  的特征官能团, $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  的脂肪烃吸收带; $3000\sim 3700\text{ cm}^{-1}$  羟基或氢键吸收峰群<sup>[40]</sup>。

试验煤样的芳香环取代种类出现 4 种,分别是单取代、双取代、三取代和五取代,对应波数见表 2,煤中芳香结构变化如图 2 所示,单取代比例为 5.8%,双取代比例为 15.5%,以 1,2,3 三取代形式为主,比例为 43.1%,其次是五取代,比例约为 31.5%。

表 2 FTIR 谱图各吸收峰归属

Table 2 Attribution of absorption peaks in FTIR spectrum

波数/ $\text{cm}^{-1}$	690~710	710~750	750~810	810~900
吸收峰类型	单取代	1,2,3 三取代	双取代	五取代

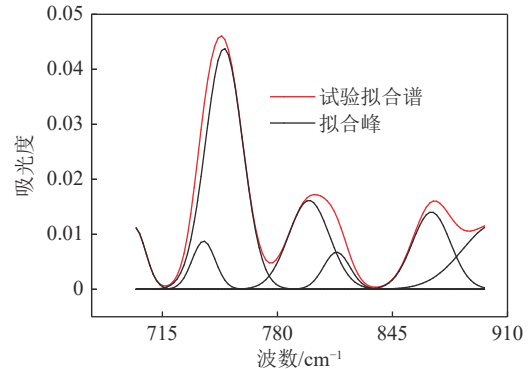


图 2 煤中芳香环取代过程的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of aromatic substituted hydrogen in coal

煤中存在的特征原子或原子团包括醚键、羰基、羧基、羟基及酸酐类等, $1000\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  为主要特征官能团所在波数范围<sup>[41]</sup>,其中包括 C—O、C=O 和 C=C 键等对称和反对称伸缩振动等形式<sup>[42]</sup>,图 3 为煤的含氧基团结构谱图。在  $1000\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  属于氧与芳香结构相连的 C—O—C 键对称伸缩振动,占 14.3%; $1101\text{ cm}^{-1}$  峰位属于脂链醚官能团,振动类型属于 C—O—C 键伸缩振动, $1260\sim 1330\text{ cm}^{-1}$  的 C—O 键是—COOH 基团内部的伸缩振动,相对峰面积为 7.1%。 $1650\sim 1660\text{ cm}^{-1}$  和  $1700\sim 1740\text{ cm}^{-1}$  波段—COOH 的碳氧双键都为伸缩振动,两波段的相对峰面积分别为 11.6% 和 2.3%;C=O 在  $1740\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  和  $1750\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  附近都存在峰位,前者归于五元环酮,后者归属于五元环酸酐类成分,其中 C=O 键是对称伸缩振动。 $1442\text{ cm}^{-1}$ 、 $1520\text{ cm}^{-1}$  和  $1600\text{ cm}^{-1}$  峰位都属于 C=C 的环内部骨架振动,相对峰面积为 46.3%, $1384\text{ cm}^{-1}$  峰位同属于酚类

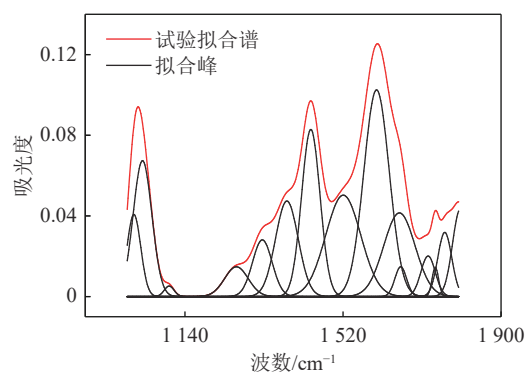


图 3 煤的特征官能团 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectrum of characteristic functional groups of coal



—OH的面内弯曲振动。计算得出饱和C—O与不饱和C=O数量比约为1:1.28,其中五元环酸酐结构与C=O键数量比约为1:2.65。

小分子脂肪烃基分峰谱如图4所示,在2800~3000 cm<sup>-1</sup>波段分成8个峰进行量化分析<sup>[43]</sup>,波数在2940~2975 cm<sup>-1</sup>附近属于—CH<sub>3</sub>反对称伸缩振动,在(2865±5) cm<sup>-1</sup>附近属于—CH<sub>3</sub>对称伸缩振动;波数在2880~2940 cm<sup>-1</sup>属于—CH<sub>2</sub>—反对称伸缩振动,在(2845±10) cm<sup>-1</sup>周围属于—CH<sub>2</sub>—对称伸缩振动。在2950、2965和2862 cm<sup>-1</sup>左右也归属于—CH<sub>3</sub>振动,但主要以—CH<sub>2</sub>—反对称伸缩振动为主,所以煤中含有的脂肪性链或环较多。由此可计算煤中—CH<sub>3</sub>与—CH<sub>2</sub>—峰面积比约为1:2.35。图2-图4中,分峰拟合的基线一致,且拟合度R<sup>2</sup>>99.6%,均为Gaussian峰。

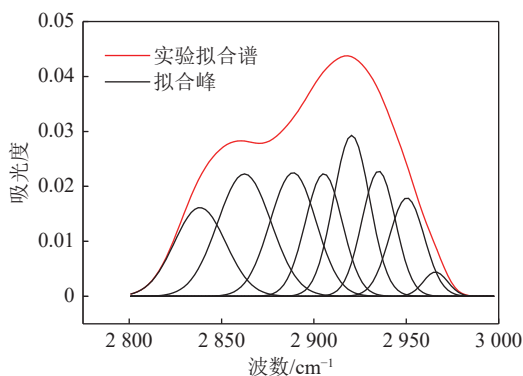


图4 煤脂肪烃基 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR spectra of aliphatic hydrocarbon groups in coal

## 1.2 模型构建

煤的分子组成以芳核为中心,利用桥键连接众多结构相近但又不完全相同的结构单元,之外还存在边缘原子团,包括—COOH、酚—OH、羰基和甲氧基等带氧原子基团,还包括烷基支侧链。碳含量在80%左右,烷基碳数量约2.2个;在碳元素量约为84%时,烷基碳原子数约为1.8个。含碳量80%的烟煤芳香环个数基本为2,含有碳元素越高环数越大,85%含碳量的煤体芳香环基本为3个,碳含量在90%以上,煤结构可能倾向于石墨化或闭合环数大于40。结构主体除芳香环外,可能会出现氮或硫原子杂环。分子单元连接处会存在桥键,烟煤则以—O—或—CH<sub>2</sub>—为主,桥键作为分子的弱势群体,极易受到热或氧化断裂,因此桥键可以反应煤分子结构稳定程度。

通过分析构建单元主体的参数。

1)煤分子的氢碳原子数量比:

$$\frac{n(\text{H})}{n(\text{C})} = \frac{w(\text{H}_{\text{ad}})}{w(\text{C}_{\text{ad}})/12} \quad (1)$$

式中: $n$ 为原子数; $w(\text{H}_{\text{ad}})$ 和 $w(\text{C}_{\text{ad}})$ 分别为煤体的氢元素含量和碳元素含量,计算得到煤分子氢碳原子数量比为0.68。

2)氢原子大体分为芳环上氢和脂肪族氢两种,芳香氢与全氢之比为芳氢率 $f_{\text{ar}}^{\text{H}}$ ,利用波数在2800~3000 cm<sup>-1</sup>脂肪性烃基与700~900 cm<sup>-1</sup>波段芳香取代氢的FTIR谱峰区域计算

$$f_{\text{ar}}^{\text{H}} = \frac{n(\text{H}_{\text{ar}})}{n(\text{H})} = \frac{I(700 \sim 900 \text{ cm}^{-1})}{I(2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}) + I(700 \sim 900 \text{ cm}^{-1})} \quad (2)$$

式中: $n(\text{H}_{\text{ar}})$ 为芳环上的氢原子数; $n(\text{H})$ 为总氢原子数; $I(A)$ 为 $A$ 波段的面积,计算得到 $f_{\text{ar}}^{\text{H}}$ 为0.41。

3)碳原子性质可分为芳香性和脂肪性2种,芳香族化合物碳原子数与总碳原子之比为芳碳率 $f_{\text{ar}}$ 为:

$$f_{\text{ar}} = 1 - \frac{n(\text{C}_{\text{al}})}{n(\text{C})} = 1 - \left( \frac{n(\text{H}_{\text{al}})}{n(\text{H})} \frac{n(\text{H})}{n(\text{C})} \right) / \frac{n(\text{H}_{\text{al}})}{n(\text{C}_{\text{al}})} \quad (3)$$

式中: $n(\text{C}_{\text{al}})$ 为脂肪碳原子数; $n(\text{C})$ 为总碳原子数; $n(\text{H}_{\text{al}})$ 为脂肪氢原子数; $n(\text{H})$ 为总氢原子数; $n(\text{H}_{\text{al}})/n(\text{C}_{\text{al}})$ 为脂肪性氢碳原子个数比,一般取值1.8<sup>[44-45]</sup>。计算得 $f_{\text{ar}}$ 为0.78。

4)根据元素的百分含量,得到组成煤结构的原子个数比为 $n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}):n(\text{N}):n(\text{S})=1:0.6799:0.0668:0.0173:0.0023$ 。

为便于计算模拟,设定煤分子简化模型的碳原子总数约为60个,所以理论上煤分子式为 $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}$ 。

表3中煤分子差值是模拟值与试验值之差的绝对值,表现在构建模型时出现的误差,如果单元模型中出现硫原子,那么煤分子的元素含量与试验值之间误差较大。为增强模拟结构真实性,通过红外分析、结构参数,在前人工作基础上不断调整优化修改后,得到分子结构构型如图5所示,确定构建的分子式 $\text{C}_{58}\text{H}_{43}\text{O}_4\text{N}$ 。

表3 煤分子参数模拟值和差值

Table 3 Simulated values and differences of coal molecular parameters

特征参数	模拟值	误差值
C原子数占比/%	85.19	0.05
H原子数占比/%	5.26	0.43
O原子数占比/%	7.83	0.24
N原子数占比/%	1.71	0.01
$n(\text{C})/n(\text{H})$	0.74	0.06
芳氢率 $f_{\text{ar}}^{\text{H}}/\%$	0.56	0.15
芳碳率 $f_{\text{ar}}/\%$	0.82	0.04

## 1.3 分子结构的模拟验证

选择 COMPASSII 力场,与其他力场相比,是最

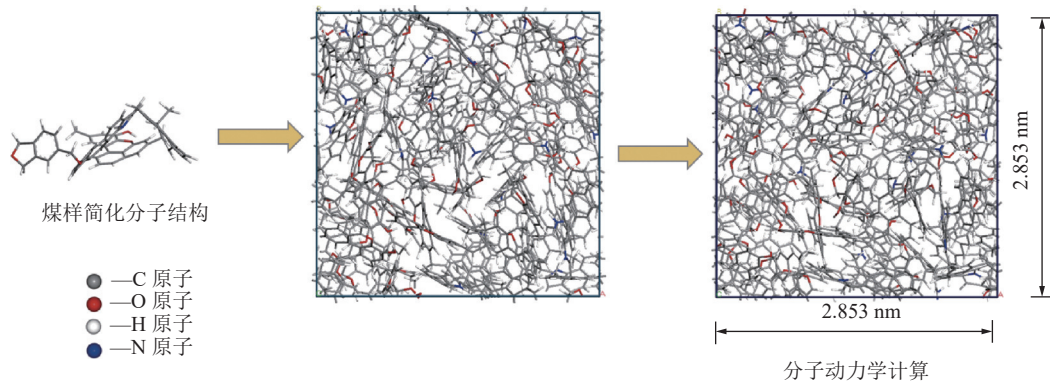


图 5 烟煤分子模型构建

Fig.5 Construction of bituminous coal molecular model

先把分别处理有机分子体系力场与无机分子体系力场统一的分子力场,适用于模拟有机、无机小分子,高分子,金属离子等。力场参数来源于 *ab initio* method 量子力学经验参数,COMPASSII 力场可以对体系的分子结构、晶体结构、结合能密度分析计算,预测凝聚态分子的结构能量<sup>[46]</sup>。

在分子结构能量最低点处的结构才具有研究意义,首先进行煤分子简化模型的结构优化,利用 MS (Materials Studio) 软件运行计算,在运用 Forcite Tools 先分子力学优化,寻求局部能量极小处结构,参数: Forcefield 为 COMPASSII, Maximum number of iterations 为 5 000。第 1 次分子动力学模拟,参数: Ensemble 为 NVT, Temperature 为 600.00 K, Control method 为 Nose, Number of steps 为 50 000。为得到稳定构型需要再退火动力学模拟,参数: Task 为 Anneal, Number of anneal cycles 为 5, Initial temperature 为 300.00 K, Mid-cycle temperature 为 600.00 K。最后进行第 2 次动力学计算,参数与第 1 次的一致。经过运算后的空间结构如图 5 所示,灰球为碳,白球为氢,红球为氧,蓝球为氮,煤分子空间结构发生形变,并且在桥键位置处发生扭转,芳环与临近芳环之间呈近似垂直状态,脂肪性基团处转动幅度较大,空间空隙明显变多。

为验证结构的准确性,将能量最低时的分子结构导入 MS 中 VAMP Calculation,采用 NDDO 中 AM1 半经验哈密顿函数进行几何优化,计算属性设定 Frequency,得出模拟出的红外光谱图,如图 6 所示。由图 6 可以看出模拟结果与试验结果的峰形基本一致,在峰位上略有差异,一些模拟峰位与试验峰位接近度较高,例如由于含氧官能团伸缩振动或弯曲振动引起的 1 000 ~ 1 800 cm<sup>-1</sup> 处峰群,模拟出峰

位偏差小。模拟分子的红外光谱曲线约在 1 050 cm<sup>-1</sup>、1 400 cm<sup>-1</sup> 和 1 600 cm<sup>-1</sup> 处峰与试验图谱对应良好,排除误差与分子间作用力的影响,模拟结果较合理<sup>[47]</sup>。试验红外光谱在 3 400 cm<sup>-1</sup> 周围是一宽峰,而计算谱的峰形尖锐,依据基团在红外光谱中的特征频率,此处为自缔合羟基氢键区域,主要为分子间作用力,模拟分子的红外光谱曲线仅为一个分子的红外光谱,分子内的氢键作用不强,因此在红外光谱中显示尖峰,峰宽占总谱宽度相对较窄。

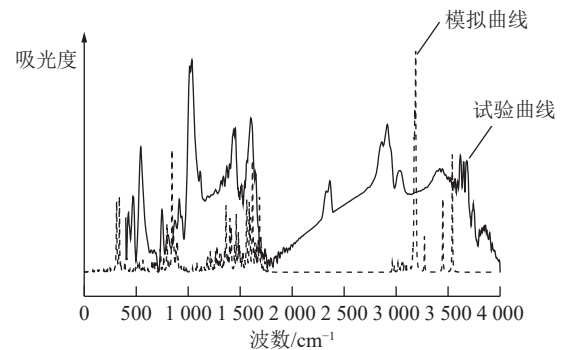


图 6 计算谱图与试验谱图对比

Fig.6 Calculated and experimental spectrum

#### 1.4 吸附模拟设计

分子简化模型优化后,采用 Materials studio 中的 Amorphous Cell 模块,将简化模型添加周期性边界条件<sup>[15]</sup>,优化直到总能量收敛。Task: Construction, Quality: Fine, Density: 1.400 g/cm<sup>3</sup>, Forcefield: COMPASSII, Electrostatic: Ewald,在几何优化及动力学一系列计算后,选择能量最低的体系进行后续运算,得到煤晶胞体积为 2.853 nm×2.853 nm×2.853 nm(C<sub>1160</sub>H<sub>860</sub>O<sub>80</sub>N<sub>20</sub>),如图 6 所示。

煤是一种非均质多孔介质,煤层气体主要以吸附、溶解或游离形式埋藏在煤孔隙及固岩中,通过分

子运动在煤层中运移。O<sub>2</sub> 作为煤氧化自燃的反应物,其物理吸附行为是参与化学反应的第 1 步,CO<sub>2</sub> 作为煤在氧化反应的生成物,其构建的复合气体指标可作为煤自燃的预警参数。煤层中可能存在原生 CO 赋存的情况,CO 既作为煤自燃火灾的常见指标气体,也作为参与氧化的有毒有害气体,所以研究不同温度和压力情况下,CO、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的理想吸附行为以

及 CO 与其他气体的优先吸附规律,为煤自燃发火提供理论依据。

选择与地质埋深对应的不同温度和压力,地表温度设定为 20 °C,温度梯度依次设定为 30、40、50、60 °C,地表压力为 101 kPa,埋深为 0 m,选择 100、200、300、400、600、800、1 100、1 400、1 700 m,静水压力梯度为 0.009 8 MPa/m。埋深与压力选择见表 4<sup>[19]</sup>。

表 4 埋深与压力选择

Table 4 Burial depth and pressure selection

埋深/m	0	100	200	300	400	600	800	1 100	1 400	1 700
压力/kPa	101	1 080	2 061	3 041	4 021	5 981	7 941	10 881	13 821	10 761

分别计算单一气体 CO、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的 5 个温度梯度下的不同埋深压力,再计算 CO 物质的量分数为 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 的混合气体绝对吸附量,形成不同温度下的等温吸附曲线,对比不同变质程度的烟煤吸附差异,再通过 CO 与其他气体的吸附竞争性判断两种烟煤在不同压力下的竞争行为。

吸附等温线计算采用巨正则蒙特卡罗模拟方法<sup>[48]</sup>,通过 Sorption Tools 实现,Task: Fixed pressure, Quality: Ultra-fine, Forcefield: COMPASSII,逸度与压

力之间转换通过 Peng-Robinson 公式转换<sup>[17]</sup>,其中逸度与压力呈正比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CO、O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的单一气体吸附

理想单一气体吸附曲线如图 7 所示,图 7 出现的吸附曲线拟合结果都符合 Langmuir 方程<sup>[49]</sup>,Langmuir 拟合公式为

$$y = \frac{abx}{1 + bx} \quad (4)$$

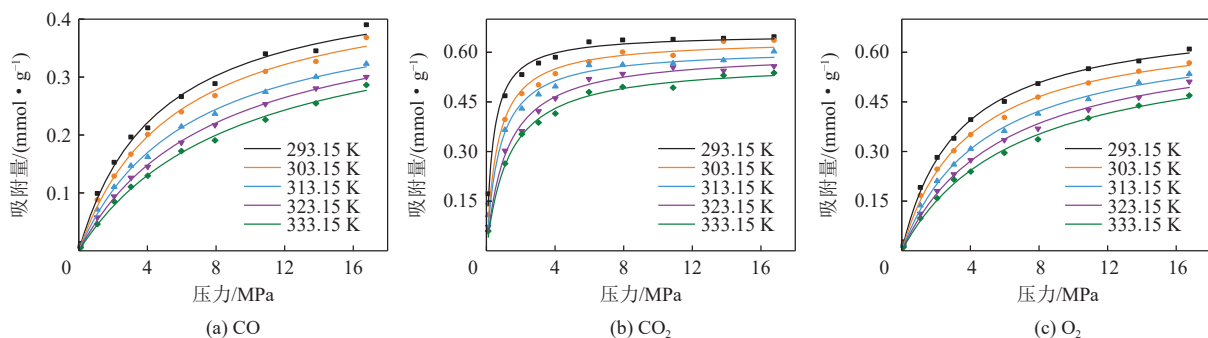


图 7 单组分气体等温吸附曲线

Fig.7 Isothermal adsorption curve of single component gas

其中:  $a$  为压力无限大时饱和吸附容量, mmol/g;  $b$  为吸附常数, MPa<sup>-1</sup>;  $R^2$  为拟合度,越贴近 1 说明拟合程度真实,参数值见表 5。同压力下,吸附量随温度的升高而减小。图 8 为同温单组分气体吸附能力随压力变化曲线,由于吸附量的大小与分子个体物理性质和其他因素有关,CO<sub>2</sub> 吸附量最高,吸附能力大于 CO 和 O<sub>2</sub>,并出现临界温度、临界压力越高,吸附能力越大的变化趋势<sup>[50]</sup>,CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 CO 吸附规律为分子动力学直径约大吸附量越小<sup>[51]</sup>,CO<sub>2</sub> 的饱和吸附压力约为 8 MPa,明显小于 O<sub>2</sub> 和 CO 的饱和压力,

O<sub>2</sub> 的吸附量在 16 MPa 之后依然有明显增多趋势,这可能是由于 CO<sub>2</sub> 的分子动力学直径最小,在率先趋于饱和之后,O<sub>2</sub> 继续占据吸附位。煤层埋深越深压力越大,越不利于气体吸附,应通过注入 CO<sub>2</sub> 防止煤层氧浓度过高,阻止氧的物理吸附进一步转变为与煤的化学反应,CO<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 吸附能力远大于 CO,减小 CO 的赋存亦可通过注入 CO<sub>2</sub> 驱替<sup>[52]</sup>。

### 2.2 CO 与 O<sub>2</sub>、CO 与 CO<sub>2</sub> 的二元竞争吸附

图 9 为 293.15 K 下 CO 与 CO<sub>2</sub> 的吸附曲线,图 10 为 293.15 K 下 CO 与 O<sub>2</sub> 吸附曲线。图 9 和图 10



表 5 单组分气体吸附的 Langmuir 拟合参数  
Table 5 Langmuir fitting parameters of single component gas adsorption

气体	吸附拟合参数			
	温度/K	$a/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/\text{MPa}$	$R^2$
CO	293.15	0.477 0	0.216 3	0.992 2
	303.15	0.469 5	0.181 3	0.994 7
	313.15	0.437 6	0.158 1	0.997 2
	323.15	0.436 7	0.128 2	0.999 0
	333.15	0.428 1	0.109 4	0.996 0
CO <sub>2</sub>	293.15	0.655 1	2.598 0	0.983 6
	303.15	0.638 9	1.538 5	0.969 8
	313.15	0.611 3	1.310 2	0.983 5
	323.15	0.601 5	0.855 0	0.989 0
	333.15	0.571 2	0.762 1	0.992 3
O <sub>2</sub>	293.15	0.712 7	0.310 2	0.998 0
	303.15	0.687 3	0.262 8	0.997 3
	313.15	0.675 1	0.208 2	0.996 9
	323.15	0.664 7	0.172 1	0.996 4
	333.15	0.644 2	0.151 0	0.996 4

显示晶胞吸附小分子数量与气体物质的量之比之间有明显相关性,并且具有成正比的普遍规律。CO<sub>2</sub> 吸附量在 0~4 MPa 阶段迅速增长,在 8 MPa 之后的吸附量基本趋于平缓,CO 的快速增长阶段在 0~8 MPa,显然 CO<sub>2</sub> 与 CO 的竞争吸附中,低压阶段就能接近饱和状态,CO 与 CO<sub>2</sub> 竞争吸附能力较强一方为 CO<sub>2</sub>,随着 CO 物质的量的增长,CO 吸附量也有一定数量的提升,CO<sub>2</sub> 吸附减少量大于 CO 吸附增加量,改变

物质的量分数对 CO<sub>2</sub> 的吸附量影响显著,所以也可以说高比例的 CO<sub>2</sub> 会影响 CO 的吸附能力<sup>[46]</sup>。在 CO 和 O<sub>2</sub> 不同物质的量之比的竞争吸附量来看,在 CO 与 O<sub>2</sub> 物质的量之比小或者为 1 时,O<sub>2</sub> 吸附能力高于 CO,在 CO 和 O<sub>2</sub> 物质的量之比为 0.7 : 0.3 时,二者吸附量比较接近,说明在这种情况下的 CO 和 O<sub>2</sub> 占据吸附位的能力相当,在 CO 和 O<sub>2</sub> 物质的量之比为 0.9 : 0.1 时,CO 的吸附能力优于 O<sub>2</sub>,CO 作为极性分子,在 CO 占据高物质的量之比时,会对 O<sub>2</sub> 的吸附产生一定程度的抑制,在 O<sub>2</sub> 的吸附能力高于 CO 的情况下,应加强井下遗煤风堵<sup>[37]</sup>,防止含有原生 CO 煤层中的 CO 脱吸,使 CO 在作为指标气体时,预测自燃的准确性。

### 2.3 CO 的吸附选择性

吸附选择性是指吸附剂因其组成、构型不同所表现出来的对某些物质优先吸附的能力,其他气体 G 与 CO 的二元吸附选择性被定义为

$$S_{G/CO} = \frac{x_G/x_{CO}}{y_G/y_{CO}} \quad (5)$$

式中: $x_G$  为吸附组分中 G 气体的物质的量分数; $x_{CO}$  为 CO 在吸附组分中的物质的量分数; $y_G$ 、 $y_{CO}$  为游离状态下的 G 和 CO 的物质的量分数,当  $S_{G/CO}$  的值大于 1 时,表示在二元混合气体中,G 气体与 CO 相比,吸附剂优先选择 G 气体吸附,对 G 气体的吸附能力更强,G 气体容易富集于吸附剂<sup>[53]</sup>。

图 11~图 13 表示 293.15 K 时,不同物质的量分数 CO 与 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的吸附选择性差异,可以看出 CO<sub>2</sub>/CO 的选择性吸附值基本根据压力的增加而减小,CO 与 CO<sub>2</sub> 的竞争能力相对增加,在 CO 物质的量分数为 10% 时,0~17 MPa 的纵坐标变化趋势最大,CO 物质的量分数为 50% 时的竞争值下降幅度小于物质的量分数为 0.1 时的 CO,当 CO 物质的量

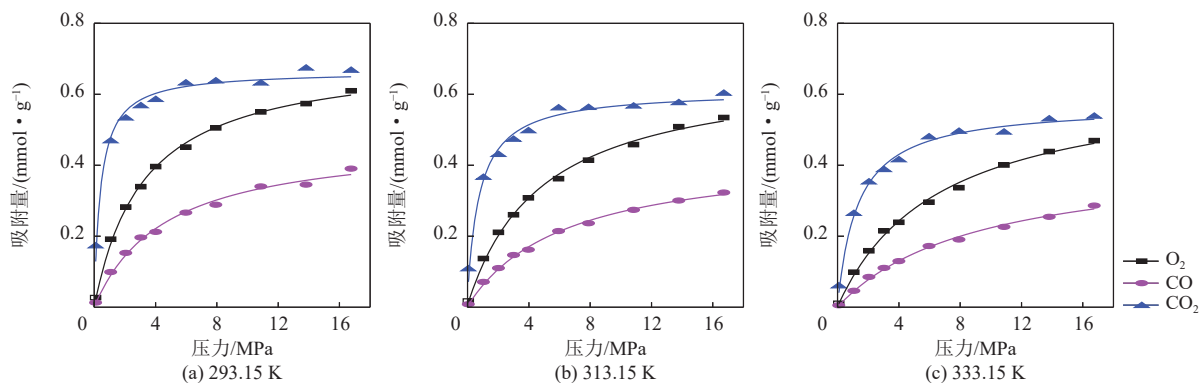


图 8 单组分气体吸附量对比

Fig.8 Comparison of adsorption capacity of single component gas

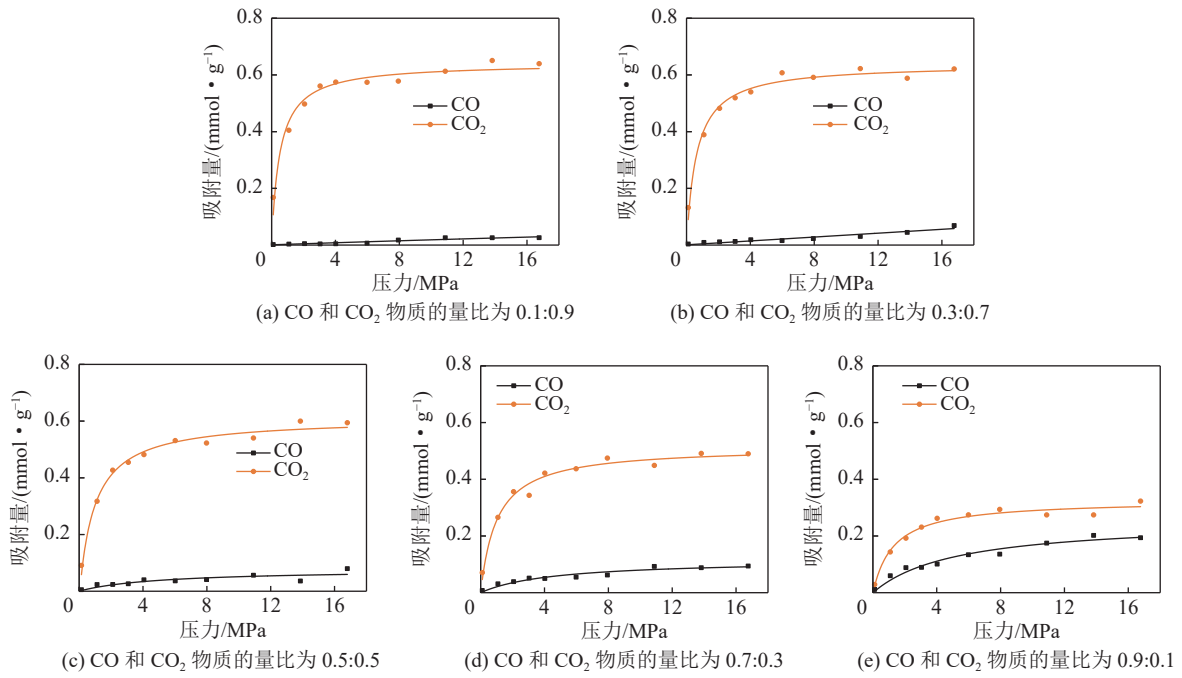


图9 CO与CO<sub>2</sub>的竞争吸附曲线  
Fig.9 Competitive adsorption curve of CO and CO<sub>2</sub>

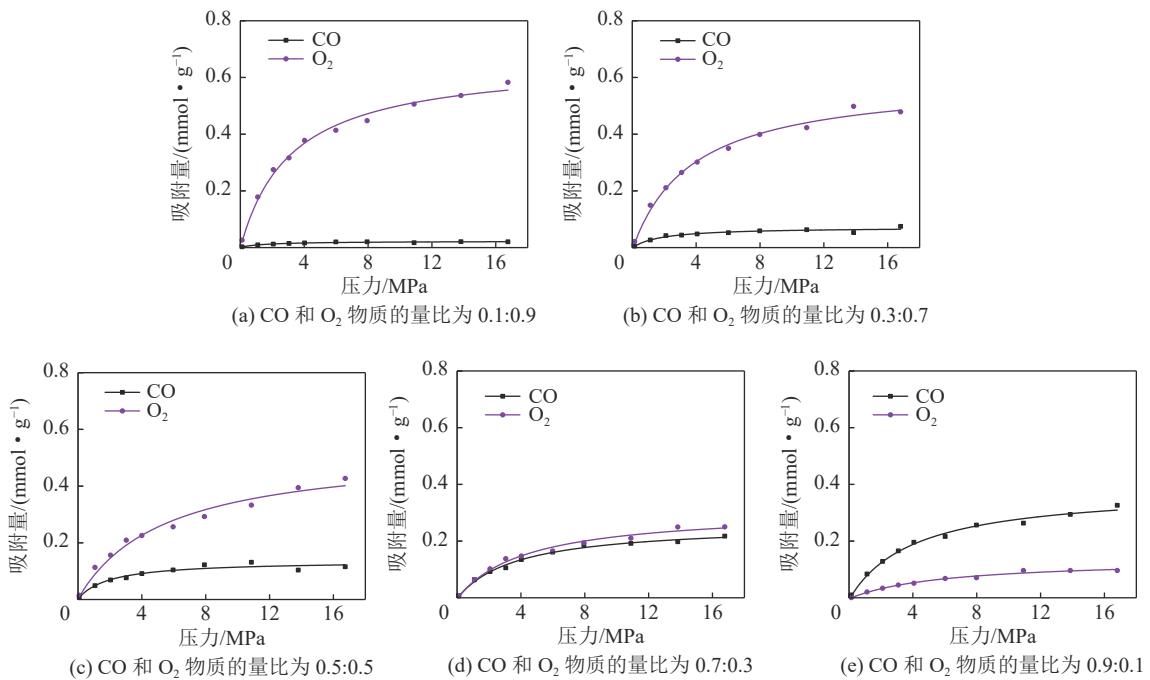


图10 CO与O<sub>2</sub>的竞争吸附曲线  
Fig.10 Competitive adsorption curve of CO and O<sub>2</sub>

分数为90%时,下降趋势逐渐平缓,随着CO含量增加,CO的竞争选择性相对增加,但 $S_{CO_2/CO} > 1$ ,CO<sub>2</sub>的竞争能力依旧明显大于CO,与等温竞争吸附曲线结论一致。在压力小于10MPa时,出现选择性竞争吸附值的一定范围的浮动,在10MPa之后CO<sub>2</sub>/CO的

吸附选择出现明显抑制,在CO物质的量分数为10%时表现明显,CO处于低含量时,在10MPa之后的竞争能力强于10MPa之前。O<sub>2</sub>/CO的选择性呈现微增长趋势,在CO处于不同物质的量分数时,O<sub>2</sub>的竞争吸附能力都大于CO<sup>[54]</sup>,且相比于CO<sub>2</sub>/CO的



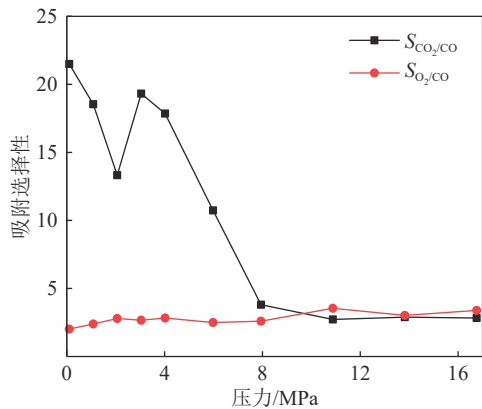
图 11  $x(\text{CO})$  为 10% 的竞争吸附选择性

Fig.11 Competitive adsorption selectivity of 10% CO

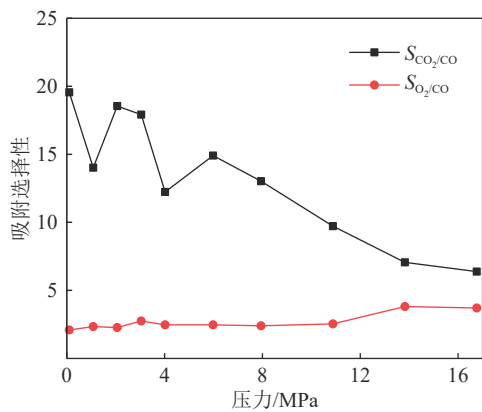
图 12  $x(\text{CO})$  为 50% 的竞争吸附选择性

Fig.12 Competitive adsorption selectivity of 50% CO

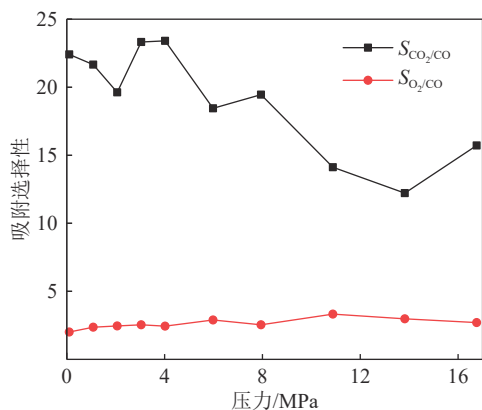
图 13  $x(\text{CO})$  为 90% 的竞争吸附选择性

Fig.13 Competitive adsorption selectivity of 90% CO

吸附选择性来说,在压力大于 10 MPa 时(CO 物质的量分数为 10%), $S_{\text{O}_2/\text{CO}} > S_{\text{CO}_2/\text{CO}}$ 。

### 3 结 论

1)通过 FTIR 试验,构建了烟煤分子结构,烟煤分子式为  $\text{C}_{1160}\text{H}_{860}\text{O}_{80}\text{N}_{20}$ ,通过模拟红外光谱验证构

建模型合理。

2)单组分气体的吸附,293.15 ~ 333.15 K 温度变化内,CO、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的吸附量随压力增加而增加,并逐步趋于饱和,拟合曲线符合 Langmuir 等温吸附方程。在同埋深压力下,温度增加会抑制单组分气体的吸附量,呈现出温度与吸附量负相关趋势,在温度 20 °C 时,吸附量  $\text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{CO}$ ,且 CO<sub>2</sub> 达到饱和吸附时的压力比 CO 和 O<sub>2</sub> 小,所以对于埋深较浅压力较小的烟煤煤层可以通过注入一定量的 CO<sub>2</sub> 驱替 CO。

3)二元竞争吸附, $x(\text{CO})$  为 90% 和  $x(\text{CO}_2)$  为 10% 吸附曲线差距相对较小,CO<sub>2</sub> 的吸附量随 CO 物质的量浓度增大受到明显抑制,低压时 CO<sub>2</sub>/CO 的吸附选择性普遍大于 O<sub>2</sub>/CO; $x(\text{CO})$  为 70% 和  $x(\text{O}_2)$  为 30% 时的吸附量相差不大,在 CO 物质的量分数高于 70% 后,CO 的吸附竞争能力大于 O<sub>2</sub>,所以当原始煤层的 CO 含量较高或井下出现 CO 异常时,不宜通过注入气体减少 CO 的吸附,煤层防火应改变注浆或其他方式,控制工作面漏风,防止过多 O<sub>2</sub> 占据吸附位点使煤进一步发生自燃,同时防止煤层吸附的 CO 扩散渗流到工作面。

### 参考文献(References):

- [1] XIA Wencheng, XIE Guangyuan, PENG Yaoli. Recent advances in beneficiation for low rank coals[J]. *Powder Technology*, 2015, 277: 206–221.
- [2] 唐明云,张海路,段三壮,等.基于Langmuir修正模型的热对煤吸附解吸甲烷影响试验研究[J].*煤炭科学技术*, 2021, 49(5): 182–189.  
TANG Mingyun, ZHANG Hailu, DUAN Sanzhuang, et al. Experimental study on effect of heat on methane adsorption and desorption in coal based on modified langmuir model[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(5): 182–189.
- [3] JING Zhenhua, RODRIGUES Sandra, STROUNINA Ekaterina, et al. Use of FTIR, XPS, NMR to characterize oxidative effects of NaClO on coal molecular structures[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 201: 1–13.
- [4] 黄赞,孙斌,杨青,等.鸡西盆地煤储层吸附孔特征及分形表征研究[J].*煤炭科学技术*, 2021, 49(5): 218–226.  
HUANG Zan, SUN Bin, YANG Qing, et al. Study on characterization and fractal features of adsorption pores of coal reservoirs in Jixi Basin[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(5): 218–226.
- [5] 白何领,潘结南,赵艳青,等.不同变质程度脆性变形煤的XRD研究[J].*煤矿安全*, 2013, 44(11): 12–14.  
BAI Heling, PAN Jienan, ZHAO Yanqing, et al. XRD Study on brittle deformation coal of different metamorphism degree[J]. *Safety in Coal Mines*, 2013, 44(11): 12–14.
- [6] 吴康华.基于量子化学方法的煤氧吸附特性模拟实验研究[D].西安:西安科技大学,2011: 2–6.  
WU Kanghua. Simulation of characteristics of coal and oxygen ad-

- sorption with quantum chemistry methods[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2011: 2-6.
- [7] 方熙杨, 姚海飞. 惰气驱替不同粒径煤体中氧气的实验研究[J]. 工矿自动化, 2021, 47(9): 101-107.  
FANG Xiyang, YAO Haifei. Experimental study on the displacement of oxygen in coal with different particle sizes by inert gas[J]. Industry and Mine Automation, 2021, 47(9): 101-107.
- [8] 李珊珊. 基于物理要素的煤低温氧化特性研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2021: 21-34.  
LI Shanshan. Research on low-temperature oxidation characteristics of coal based on physical factors[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2021: 21-34.
- [9] 陈亮, 路长, 余明高, 等. 煤低温物理吸附氧以及水分对吸附影响的研究[J]. 能源技术与管理, 2008, 123(5): 88-89.  
CHEN Liang, LU Chang, YU Minggao, *et al.* Study on oxygen physisorption of coal at low temperature and the influence of moisture[J]. Energy Technology and Management, 2008, 123(5): 88-89.
- [10] 鲁金涛, 何奕, 程刚. 褐煤大分子模型构建及其低温条件下物理吸氧分析[J]. 矿业研究与开发, 2021, 41(11): 58-66.  
LU Jintao, HE Yi, CHENG Gang. Construction of lignite macromolecular model and its analysis on physisorption oxygen at low temperatures[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(11): 58-66.
- [11] 程敢, 李玉龙, 张梦妮, 等. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>及H<sub>2</sub>O分子在褐煤中的吸附行为模拟[J]. 煤炭学报, 2021, 46(S2): 960-969.  
CHENG Gan, LI Yulong, ZHANG Mengni, *et al.* Simulation of the adsorption behavior of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules in lignite[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(S2): 960-969.
- [12] 李进, 于海琴, 陈蕊. 燃煤发电厂CO<sub>2</sub>排放强度计算方法解析与应用[J]. 环境工程学报, 2015, 9(7): 3419-3425.  
LI Jin, YU Haiqin, CHEN Rui. Analysis and application of calculating method for CO<sub>2</sub> emission intensity per unit of electricity generation in coal-fired power plants[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(7): 3419-3425.
- [13] 孙轶敏, 王涛, 刘军, 等. 湿法再生吸附剂制备及用于大气CO<sub>2</sub>的直接捕集[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1567-1572.  
SUN Yimin, WANG Tao, LIU Jun, *et al.* Preparation of moisture swing adsorbent and performance test for CO<sub>2</sub> capture from ambient air[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4): 1567-1572.
- [14] 武司苑, 邓存宝, 戴凤威, 等. 煤吸附CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>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 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(7): 4229-4235.
- [15] ZHOU Wenning, WANG Haobo, ZHANG Zhe, *et al.* Molecular simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O competitive adsorption and diffusion in brown coal[J]. RSC Advances, 2019, 9(6): 3004-3011.
- [16] ZHOU Wenning, WANG Haobo, YAN Yuying, *et al.* Adsorption mechanism of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in kaolinite clay: insight from molecular simulation[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(7): 1-60.
- [17] GAO Dameng, HONG Lin, WANG Jiren, *et al.* Molecular simulation of gas adsorption characteristics and diffusion in micropores of lignite[J]. Fuel, 2020, 269: 117443.
- [18] WANG Xiaoqi, ZHAI Zengqiang, JIN Xu, *et al.* Molecular simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> competitive adsorption in organic matter pores in shale under certain geological conditions[J]. Energy & Ecology, 2016, 43(5): 841-848.
- [19] ZHANG Junfang, LIU Keyu, CLENNELL MB., *et al.* Molecular simulation of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> competitive adsorption and induced coal swelling[J]. Fuel, 2015, 160: 309-317.
- [20] 丁艺. 煤分子吸附CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>的机理研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2018: 4-5.  
DING Yi. Research on the mechanism of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> adsorption on coal molecule[D]. Baoding: North China Electric Power University, 2018: 4-5.
- [21] 隋宏光, 姚军. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>在干酪根中竞争吸附规律的分子模拟[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2016, 40(2): 147-154.  
SUI Hongguang, YAO Jun. Molecular simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> competitive adsorption in kerogen[J]. Journal of China University of Petroleum, 2016, 40(2): 147-154.
- [22] 隋宏光, 姚军. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>在干酪根中竞争吸附的分子模拟[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(11): 128-131, 35.  
SUI Hongguang, YAO Jun. Synthesis of a new kind carbon quantum dots and application in copper ion detection[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(11): 128-131, 35.
- [23] BAI Yang, LIN Haifei, LI Shugang, *et al.* Molecular simulation of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> injection into a coal model containing adsorbed methane at different temperatures[J]. Energy, 2021, 219: 119686.
- [24] YU Song, BO Jiang, FENGJUAN Lan. Competitive adsorption of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> onto coal vitrinite macromolecular: effects of electrostatic interactions and oxygen functionalities[J]. Fuel, 2019, 235: 23-38.
- [25] SONG Yu, ZHU Yanming, LI Wu. Macromolecule simulation and CH<sub>4</sub> adsorption mechanism of coal vitrinite[J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 291-302.
- [26] ZHU Hongqing, CHANG Mingran, WANG Haiyan. Study on primal CO gas generation and emission of coal seam[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2017, 27(6): 973-979.
- [27] 张九零, 郭立稳, 周心权, 等. 惰质组与镜质组对煤吸附CO性能的影响[J]. 煤炭学报, 2007, 159(12): 1297-1300.  
ZHANG Jiuling, GUO Liwen, ZHOU Xinquan, *et al.* Effect of inertinite and vitrinite of coal samples on carbon monoxide absorption by coal seams[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 159(12): 1297-1300.
- [28] DENG Jun, CHENG Fangming, SONG Yu, *et al.* Experimental and simulation studies on the influence of carbon monoxide on explosion characteristics of methane[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2015, 36: 45-53.
- [29] DENG Jun, LUO Zhenmin, WU Xiaochun, *et al.* Explosive limits of mixed gases containing CH<sub>4</sub>, CO and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the goaf area[J]. Mining Science and Technology (China), 2010, 20(4): 557-562.
- [30] 周健. CO、CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>气体在煤表面吸附特性的量子化学研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2012: 22-46.  
ZHOU Jian. Quantum Chemistry Study on Adsorption Characteristics of CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Gas on Coal Surface[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2012: 22-46.
- [31] 许继宗, 李信, 王步青, 等. 大水头煤矿煤层原生CO含量及赋存规律的研究[J]. 矿业安全与环保, 2004(2): 18-20, 26.  
XU Jizong, LI Xin, WANG Buqing, *et al.* Study on primary &

- 'content and occurrence law of coal seam in Dashuitou Coal Mine[J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2004(2): 18–20,26.
- [32] 王海燕. 煤层原生CO生成机理及吸附、放散特征研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2015: 13–18.  
WANG Haiyan. The study of coal primal CO generation mechanism and adsorption, emission characteristics[D]. Beijing: China University of Mining & Technology (Beijing), 2015: 13–18.
- [33] 朱红青, 常明然, 王浩然, 等. 煤层原生CO气体存在性研究[J]. *煤炭技术*, 2017, 36(4): 139–140.  
ZHU Hongqing, CHANG Mingran, WANG Haoran, *et al.* Study on Existence of Coal Seam Primal CO Gas[J]. *Coal Technology*, 2017, 36(4): 139–140.
- [34] 梁运涛, 王连聪, 罗海珠. 煤粉碎过程中低温氧化对CO生成量的影响规律[J]. *煤炭科学技术*, 2016, 44(10): 8–12.  
LIANG Yuntao, WANG Liancong, LUO Haizhu. Law of low temperature oxidation affected to carbon monoxide generation volume during coal crushing process[J]. *Coal Science and Technology*, 2016, 44(10): 8–12.
- [35] XU Qin, YANG Shenqiang, TANG Zongqing, *et al.* Free Radical and Functional Group Reaction and Index Gas CO Emission during Coal Spontaneous Combustion[J]. *Combustion Science and Technology*, 2017, 190(5): 834–848.
- [36] YUAN Liming, SMITH Alex C. Experimental study on CO and CO<sub>2</sub> emissions from spontaneous heating of coals at varying temperatures and O<sub>2</sub> concentrations[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2013, 26(6): 1321–1327.
- [37] ZHANG Jing, WANG Jiren, ZHANG Chunhua, *et al.* Molecular simulation of gases competitive adsorption in lignite and analysis of original CO desorption[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11: 11706.
- [38] 肖藏岩, 韦重韬, 郭立稳. 中低煤阶煤对CO的吸附/解吸特性[J]. *煤炭科学技术*, 2016, 44(11): 98–102.  
XIAO Cangyan, WEI Chongtao, GUO Liwen. Carbon monoxide adsorption and desorption features of medium and low rank coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2016, 44(11): 98–102.
- [39] 尹振勇, 许浩, 汤达祯, 等. 不同煤阶煤热解过程中孔隙结构变化规律研究[J]. *煤炭科学技术*, 2019, 47(9): 74–79.  
YIN Zhenyong, XU Hao, TANG Dazhen, *et al.* Study on pore structure change during different coal grade pyrolysis[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(9): 74–79.
- [40] 魏 帅, 严国超, 张志强, 等. 晋城无烟煤的分子结构特征分析[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(2): 555–562.  
WEI Suai, YAN Guochao, ZHANG Zhiqing, *et al.* Molecular structure analysis of Jincheng anthracite coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(2): 555–562.
- [41] 马汝嘉, 张 帅, 侯丹丹, 等. 陕西凤县高煤级煤分子结构模型的构建与结构优化[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(6): 1827–1835.  
MA Rujia, ZHANG Shuai, HOU Dandan, *et al.* Model construction and optimization of molecule structure of high-rank coal in Feng County, Shaanxi Province[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(6): 1827–1835.
- [42] 戴警株. 褐煤低温氧化下表面活性基团变化的量子化学计算及自然发火期的预测[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015: 22–28.  
DAI Jingzhu. Quantum chemical calculation of the changes of lignite surface active structure at low temperature and prediction of min-period of spontaneous combustion[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2015: 22–28.
- [43] 侯 爽. 煤分子活性基团低温氧化过程研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2007: 60–68.  
HOU Shuang. The study of low temperature oxidation process on active groups of coal molecule[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2007: 60–68.
- [44] CUI Chuanbo, JIANG Shuguang, WANG Kai, *et al.* Effects of ionic liquid concentration on coal low - temperature oxidation[J]. *Energy Science & Engineering*, 2019, 7(5): 2165–2179.
- [45] 杨 漪. 基于氧化特性的煤自燃阻化剂机理及性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2015: 54–63.  
YANG Yi. Mechanism and performance of inhibitor based on oxidation characteristic of the spontaneous combustion of coal[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2015: 54–63.
- [46] HUANG Liang, NING Zhengfu, WANG Qing, *et al.* Effect of organic type and moisture on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> competitive adsorption in kerogen with implications for CO<sub>2</sub> sequestration and enhanced CH<sub>4</sub> recovery[J]. *Applied Energy*, 2018, 210: 28–43.
- [47] 周星宇, 曾凡桂, 相建华, 等. 马脊梁煤有机质大分子模型构建及分子模拟[J]. *化工学报*, 2020, 71(4): 1802–1811.  
ZHOU Xingyu, ZENG Fangui, XIANG Jianhua, *et al.* Macromolecular model construction and molecular simulation of organic matter in Majiliang vitrain[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(4): 1802–1811.
- [48] 范志辉. 不同煤阶煤大分子建模及吸附机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020: 47–50.  
FAN Zhihui. Study on macromolecular modeling and adsorption mechanism of coal with different coal rank[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020: 47–50.
- [49] ZHANG Yu, ZHUO Jiankun, WU Yifan, *et al.* Molecular Simulation of the adsorption behaviors of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in curvature, planar, and mixture models[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(4): 4153–4161.
- [50] 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.
- [51] WANG Xiaoqi, ZHAI Zengqiang, JIN Xu, *et al.* Molecular simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> competitive adsorption in organic matter pores in shale under certain geological conditions[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(5): 841–848.
- [52] HU Haixiang, LI Xiaochun, FANG Zhiming, *et al.* Small-molecule gas sorption and diffusion in coal: Molecular simulation[J]. *Energy*, 2010, 35(7): 2939–2944.
- [53] HUANG Liang, NING Zhengfu, WANG Qing, *et al.* Molecular simulation of adsorption behaviors of methane, carbon dioxide and their mixtures on kerogen: Effect of kerogen maturity and moisture content[J]. *Fuel*, 2018, 211: 159–172.
- [54] 邓 军, 吴康华, 翟小伟, 等. 模拟研究CO对煤氧吸附过程的影响[J]. *煤矿安全*, 2011, 42(9): 16–19.  
DENG Jun, WU Kanghua, ZHAI Xiaowei, *et al.* Simulation on effects of CO on coal - oxygen adsorption process[J]. *Safety in Coal Mines*, 2011, 42(9): 16–19.