


国家自然科学基金项目 (51604116)

河北省自然科学基金项目 (E2016508036)

煤体瓦斯吸附解吸过程 热效应特征及其应用

杨 涛 著

 煤炭工业出版社

目 (51604116)

目 (E2016508036)

煤体瓦斯吸附解吸过程 热效应特征及其应用

杨 涛 著



煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

煤体瓦斯吸附解吸过程热效应特征及其应用/杨涛著. --北京:
煤炭工业出版社, 2018

ISBN 978 - 7 - 5020 - 6901 - 8

I. ①煤… II. ①杨… III. ①煤层瓦斯—研究 IV. ①TD712

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 220727 号

煤体瓦斯吸附解吸过程热效应特征及其应用

著 者 杨 涛
责任编辑 闫 非
编 辑 刘晓天
责任校对 孔青青
封面设计 王 滨

出版发行 煤炭工业出版社 (北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
电 话 010 - 84657898 (总编室) 010 - 84657880 (读者服务部)
网 址 www.cciph.com.cn
印 刷 北京建宏印刷有限公司
经 销 全国新华书店

开 本 880mm × 1230mm^{1/32} 印张 7 字数 180 千字
版 次 2018 年 10 月第 1 版 2018 年 10 月第 1 次印刷
社内编号 20181411 定价 35.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换,电话:010 - 84657880

内 容 提 要

本书系统介绍了煤体瓦斯作用过程热效应特征。全书共 6 章，主要包括煤体瓦斯吸附解吸过程温度变化规律实验研究、煤体瓦斯吸附解吸过程温度变化机理分析、煤体瓦斯解吸扩散模型研究及基于煤体瓦斯解吸热效应的应用探讨等内容。

本书可为瓦斯灾害治理、煤层气抽采利用等领域的工程技术人员提供参考，亦可供大专院校师生阅读。

前 言

我国煤炭资源开采量每年都在增加，但因其储量一定，随着煤炭资源的持续开采，中浅部煤层正在逐渐消失，开采煤层逐渐向深部煤层转移。开采深度的增加常伴随着矿井冲击地压频繁、巷道及围岩稳定性降低、矿井煤层温度升高等现象，因此发生煤与瓦斯突出的概率增大。煤与瓦斯突出危害极大，往往造成巨额经济损失的同时还会引起重大人员伤亡，给国家和社会造成难以接受的负面影响。现阶段，对于煤与瓦斯突出机理还停留在假说阶段，主要有瓦斯作用说、地应力作用说、综合作用说、含瓦斯煤岩突出流变说、化学作用说等。防治煤与瓦斯突出的重要环节就是突出预测，现有的突出预测指标在突出危险性大的区域预测效果较好，防突措施也比较有效，但对于那些突出危险性小、突出煤量较小的或者介于突出与非突煤层的情况，往往预测与防治效果有限，容易产生误报，大大降低了煤矿采掘效率，给采掘工作带来安全隐患。依据《煤矿安全规程》和各矿区、各煤层的实际情况，确定与之相对应的预测方法、指标及其合理的参考临界值，是广大学者关注和研究的难题。

煤与瓦斯突出过程中会有温度变化，本书运用表面物理化学、热力学、吸附势理论等理论分析了煤体瓦斯吸附、解吸扩散动力过程的微观机理及吸附解吸过程中的温度变化机理，并利用设计完善的煤体瓦斯吸附解吸测试系统进行了不同条件下的煤体瓦斯吸附解吸规律实验研究。研究结果显示：煤体瓦斯吸附过程为温度升高的放热过程，解吸过程为温度降低的吸热过程；温度变化速率及变化幅度与煤样的变质程度、环境温度、煤样粒径、吸附平衡压力等因素相关，温度变化量与时间呈指

数函数关系。计算了第一类边界条件下的煤体瓦斯解吸扩散系数，建立了煤体的温度变化量——涌出量数学模型，并通过实验数据的拟合计算进行了验证分析。基于实验及理论分析结果提出了实验室煤与瓦斯突出验证性指标，提出了一种基于相变材料相变放热提高煤层温度的煤体升温新方法。本书研究成果对于揭示煤与瓦斯突出机理、防治煤与瓦斯突出等方面具有参考和应用价值。

本书撰写过程中，作者参阅了大量的中外文献，借此机会向所有参考文献作者表示诚挚的谢意。感谢各基金项目对本书研究工作的资助，感谢中国矿业大学（北京）聂百胜教授、华北科技学院陈学习教授在作者研究过程及本书撰写过程给予的指导与帮助。

研究揭示煤与瓦斯突出机理、制定合理有效的煤与瓦斯突出预测预警及治理方法迫在眉睫。本书通过理论分析及实验研究取得了一定成果，但相关研究工作还有待进行持续、全面、系统的深入研究，由于作者水平有限，书中如有不妥之处，敬请读者批评指正。

著 者

2018年6月
于华北科技学院

目 次

1 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 研究现状	4
1.3 研究内容	19
1.4 研究方法	20
2 煤体瓦斯吸附解吸过程温度变化实验研究	21
2.1 实验系统	21
2.2 瓦斯吸附解吸过程温度变化测试实验过程	31
2.3 煤体瓦斯吸附过程温度变化实验结果	38
2.4 煤体瓦斯解吸扩散过程温度变化实验结果	54
2.5 本章小结	67
3 煤体瓦斯吸附解吸过程热量变化实验结果	69
3.1 煤体瓦斯吸附解吸过程中温度变化分析	69
3.2 煤体瓦斯吸附过程热量变化结果	93
3.3 煤体瓦斯解吸过程热量变化结果	98
3.4 本章小结	103
4 煤体瓦斯吸附解吸扩散过程中的温度变化机理分析	104
4.1 煤的微观结构测试	104
4.2 煤的基本热力学性质	136
4.3 煤体瓦斯吸附过程中的温度变化机理	141
4.4 煤体瓦斯解吸过程温度变化机理	153

4.5	本章小结	161
5	煤体瓦斯解吸扩散量—热量耦合模型	163
5.1	瓦斯解吸扩散模式	163
5.2	描述煤体瓦斯解吸扩散的基本方程	164
5.3	考虑温度的煤体瓦斯解吸扩散模型	168
5.4	本章小结	187
6	基于煤体瓦斯吸附解吸动力过程温度变化的 应用探讨	188
6.1	掘进工作面的突出预警指标的确定	188
6.2	煤层钻孔升温提高瓦斯抽放效率的新思路	192
6.3	本章小结	199
	参考文献	201

1 绪 论

1.1 研究背景及意义

煤炭工业是我国国民经济的基础产业，以煤为主是我国能源安全的基本战略。如图 1-1 所示是 2005—2017 年我国煤炭年产量分布，可以看出，从 2009 年开始煤炭产量均维持在 3×10^9 t 以上。

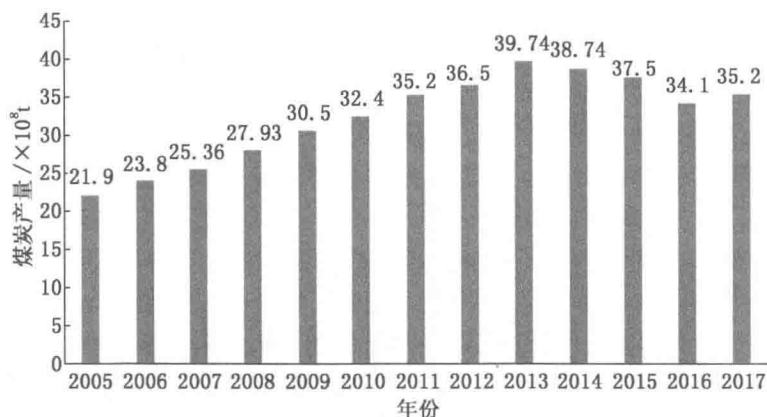


图 1-1 2005—2017 年我国煤炭年产量分布

我国是世界上最大的产煤国，但也是煤矿灾害事故最严重的国家。据国家安监总局统计^[1]，2005—2016 年，我国共发生煤矿安全事故 6524 起，其中煤与瓦斯突出事故 351 起（图 1-2），事故造成 2167 人死亡（图 1-3）。其中一般煤与瓦斯突出事故 72 起，造成 105 人死亡，发生次数占事故总数 1.10%，死亡人数占总数 4.85%；较大煤与瓦斯突出事故 225 起，造成 1084 人死亡，发生次数占事故总数 3.45%，死亡人数占总数

50.0%；重大煤与瓦斯突出事故 46 起，造成 652 人死亡，发生次数占事故总数 0.71%，死亡人数占总数 30.0%；特别重大煤与瓦斯突出事故 7 起，造成 36 人死亡，发生次数占事故总数 0.11%，死亡人数占总数 1.7%。

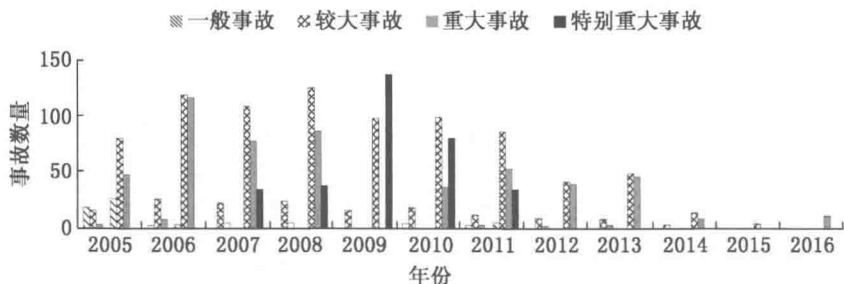


图 1-2 2005—2016 年煤与瓦斯突出事故发生数量

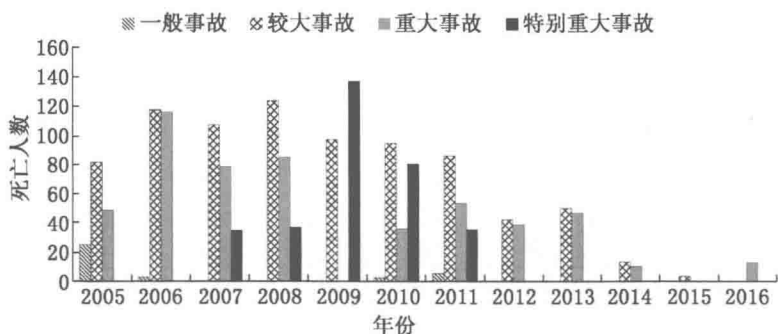


图 1-3 2005—2016 年煤与瓦斯突出事故死亡人数

据统计，我国近千处煤矿具有煤与瓦斯突出危险，其中 110 多处煤与瓦斯突出矿井为国有重点煤矿，近 40 多处矿井存在突出动力现象，每年多达数百起突出事故。45 户重点监控企业的 414 处矿井中，具有煤与瓦斯突出危险的有 122 处，占 29.4%^[2]。随着煤炭资源的持续开采，煤矿开采深度大概以 100 m/a 的速度增加，瓦斯事故形势愈演愈烈^[3]。

煤层气会给环境和人体健康带来极大危害，但它又是一种产热值相对较高的、洁净的、方便廉价的不可再生能源。 CH_4 发热量约为 $33.5 \times 10^6 \sim 37.3 \times 10^6 \text{ J}$ ，按照其热值计算， 1000 m^3 CH_4 燃烧后产生的热量大约为 1 t 标准煤完全燃烧生成的热量。近年来能源问题日益紧张，世界石油价格不断飙升，促使我们想方设法合理开采利用煤层气资源。

但是，由于目前对煤层瓦斯的解吸、扩散和渗流机理以及瓦斯解吸扩散影响因素等还不是很明确，使得瓦斯防治理论和技术还不是很完善，治理措施也不十分有效。我国目前采用的防突措施主要是“四位一体”的综合防突措施^[4]，即突出危险性预测、防治突出措施、防突措施效果检验及安全防护措施。归纳起来就是，先采用技术手段预测突出危险，对有突出危险的情况采取相应的技术措施，然后检验防突措施的使用效果，若防治措施可行有效则生产过程中执行该安全防护措施。但由于目前对煤与瓦斯突出机理还不明确，加之预测手段和技术水平等原因，使得煤与瓦斯突出防治工作在一些地区存在准确度不高的现象。

“四位一体”防突体系中突出预测是首要一环，是防治煤与瓦斯突出工作的重要环节。突出预测的合理性和准确性直接影响到矿井安全开采效率，准确可靠的突出预测方法可以为提高煤矿的经济效益和社会效益做出巨大贡献。经过多年的研究和探索，《防治煤与瓦斯突出规定》中给出了各类突出预测指标的测试方法及临界值^[4]。这些预测方法在煤矿煤与瓦斯突出防治实践中得到了验证，在突出危险性大的区域突出预测效果较好，防突措施也比较有效，但相对而言，在突出危险性小、突出煤量较小或者介于突出与非突煤层的区域中，往往预测与防治效果有限，容易产生误报，大大降低了煤矿采掘效率，给采掘工作带来安全隐患。造成这种现象的原因主要有：第一，经过多年的研究，煤与瓦斯突出的机理依然没有统一的见解，对突出机理的描述依然处于假说阶段^[5-7]；煤体瓦斯涌出规律与煤层

所处区域、地应力条件、煤体结构特征、煤层渗透率等多种因素有关，上述各类突出预测指标存在不同程度的“盲区”。第二，突出预测指标及其参考临界值设定不准确，往往容易造成误报次数多，影响正常生产效率，或者预测预报不准确，出现漏报情况，不能及时消除事故隐患。第三，不同矿区、不同地质条件下，一些重要预测指标存在测试困难现象，不能准确获取，造成预测不准确。

因此，依据《煤矿安全规程》和各矿区、各煤层的实际情况，确定与之相对应的预测方法、指标及其合理的参考临界值，是广大学者关注和研究的难题。煤与瓦斯突出过程中会有温度变化^[8-11]，已有学者尝试研究用温度作为一种预测指标^[11,12]，但大多是利用测试钻孔瓦斯涌出规律时同时得到的温度测试经验值，没有系统研究煤体瓦斯解吸扩散过程中温度变化，尤其是吸附平衡压力、解吸量和解吸速率与温度变化间的关系，与实际应用还存在一定差距。本书旨在通过于实验室条件下系统研究煤体瓦斯吸附解吸过程中不同粒度、不同变质程度、不同吸附平衡压力等条件下温度变化规律，更好地揭示煤与瓦斯突出中的能量转化与传递过程，对于揭示煤与瓦斯突出机理具有重要意义。研究成果可为揭示瓦斯突出机理、提高低透气性煤层透气性以及瓦斯抽放效率等提供理论依据，为保证我国煤炭安全生产提供借鉴和参考。

1.2 研究现状

1.2.1 煤体瓦斯吸附理论研究现状

1. 吸附理论研究进展

吸附现象是指当吸附质分子与吸附剂分子发生接触时，吸附质分子在吸附剂分子表面的积蓄过程。吸附包括物理吸附与化学吸附^[13]，二者主要区别在于：化学吸附是由于吸附质与被吸附气体之间存在电子转移，形成共价键起作用，因此，这个过程多是不可逆过程；物理吸附则没有电子转移，主要原因是

受到分子间作用力（范德华力），且为可逆过程。由于煤是一种天然的吸附剂， CH_4 分子将会被煤表面分子多余的自由引力场所吸引。为了获得吸附空位的吸附，吸附瓦斯需要释放一定的能量，该吸附过程属于一种物理过程，其逆过程常被称为解吸过程^[14]。自 20 世纪 70 年代以来，国内外学者对于煤吸附瓦斯的机理进行了大量而深入的研究，研究涵盖煤体吸附瓦斯的影响因素、吸附量确定、吸附理论模型等方面。

目前，基于等温吸附的方法，已经通过研究建立了诸多描述等温吸附线和吸附量的数学模型或者表达式。

1) 朗格缪尔 (Langmuir) 方程

朗格缪尔 (Langmuir) 方程可以用来计算瓦斯的吸附量。Langmuir 等温方程表示为

$$V = a \frac{bp}{1 + bp}$$

式中 V ——气体的吸附量， cm^3/g ；

a ——Langmuir 常数， cm^3/g ；

b ——Langmuir 压力常数， MPa^{-1} ；

p ——气体平衡压力， MPa 。

2) 多分子层吸附模型和 BET 方程

Brunauer、Emmett 和 Teller 提出了多分子吸附理论，简称 BET 理论。该理论认为单分子吸附层上，还可以有第二、第三以至更多层吸附。该理论的假设有：①对于每一层，Langmuir 方程都适用；②从第二层开始，其他各层的吸附热都等于液态吸附物的凝结热；③蒸发和凝结只在暴露表面发生，也就是说从第二层可以看成是液体。

BET 方程分为二常数方程和三常数方程。

二常数 BET 模型：

$$V = \frac{V_m C_p}{(p^0 - p)[1 + (C - 1)(p/p^0)]}$$

三常数 BET 模型：

$$V = \frac{V_m C_p [1 - (n+1)(p/p^0)^n + n(p/p^0)^{n+1}]}{(p^0 - p) [1 + (C-1)(p/p^0) - C(p/p^0)^{n+1}]}$$

三常数方程是考虑了多孔性对层数的限制，但没有涉及毛细凝结现象，且表面的均匀性假设以及同层分子之间不发生力的作用这一假设与实际有一定的差距^[15,16]。

3) 弗罗因德利希 (Freundlich) 方程^[17]

弗罗因德利希 (Freundlich) 方程可表示为

$$V = K_b p^n$$

式中 n ——模型参数，与温度和煤孔隙分布相关；

K_b ——常数。

该方程形式简单，使用方便，因而得到了较多的应用，但由于方程为纯经验方程，没有明确的物理意义。

4) Langmuir - Freundlich 吸附模型^[18]

当吸附环境温度高于吸附物的临界温度超过 10 °C 时，吸附过程可以被认为是一个不会发生多层吸附的过程，那么单层吸附理论 Langmuir 方程可用于描述该类型吸附等温线。由于涉及异构吸附剂表面，吸附分子等因素复杂的相互作用，使用 L - F 方程来描述超临界吸附条件下的绝对吸附量 n_a ，采用 L - F 简单的方程式，只用三个参数描述了准确的含义，从而在一定程度上也有其应用价值。该方程可以描述为

$$n_a = \frac{n_s k p^m}{1 + k p^m}$$

式中 n_s ——特定温度下最大吸附量；

k ——Langmuir 常数；

p ——吸附压力；

m ——校正吸附位与吸附分子系数。

5) Polomyi 吸附势理论

Dubinin 学派科学家 Polanyi 提出吸附势理论^[19,20]，可以成功地描述在微孔的吸附剂的吸附平衡蒸气这一物理过程，形式可以描述如下：

$$v_a = f(\varepsilon) = f[RT \ln(p_s/p)]$$

式中 ε ——定义的吸附势；

T ——平衡温度；

p ——平衡压力；

p_s ——温度 T 下气体的饱和蒸气压。

6) 微孔填充理论^[21-23]

吸附过程被认为通常发生在吸附剂表面，但实际上对于一些多孔介质（如煤、活性炭等），分子吸附孔径大小基本一样，气体分子的吸附可以发生于孔隙内部空间，即不单只有表面覆盖过程，在微孔容积内也有相当数量的填充。在此基础上，早在 20 世纪 40 年代为了描述这种类型的吸附过程，Dubinin 及其合作者提出了杜比宁微孔填充理论。后来，在过去的研究基础上，杜比宁等学者对该理论的又做了进一步完善和发展，并提出了一些著名的吸附等温线，如 DA、DR 方程等。DA、DR 方程分别如下：

$$V = V_0 \exp[-D \ln^n(p/p_0)]$$

$$V = V_0 \exp[-D \ln^2(p/p_0)]$$

利用微孔填充理论，描述煤体瓦斯吸附过程也有了相关研究，A. T. 艾鲁尼^[16]、Weishauptova 和 Medek(1998)，以及陈昌国等(1998)^[24]都进行了相关研究工作。

7) Dubinin - Astakhov 方程

目前，Dubinin 方程得到了最为广泛的应用，其在描述气体及蒸汽在多孔吸附剂以及在活性炭上的吸附时十分有效。Ch. Laxminarayana 等^[25]认为 D - A 方程相对于 Langmuir 方程来说更加适用且精度较高。

8) 超临界温度吸附的晶格理论

源于波拉尼吸附势理论（Polanyi 吸附位能理论）的杜比宁方程，描述在活性炭上的气体和蒸汽吸附非常有效。一般认为杜比宁理论需要做出修正，才适用于超临界吸附机理。1998 年，科克伦（Cochran）和丹纳（Danner）使用 F - H 活性分数替代

空位间隙和吸附质的相互作用，导出空位溶液理论的另一形式（FH - VSM）。其单组分吸附等温线为

$$P = \left(\frac{n_{\infty}}{b_1} \frac{\theta}{1 - \theta} \right) \exp \left(\frac{a_{1v}^2 \theta}{1 + a_{1v} \theta} \right)$$

其中 a_{1v} 是与温度相关的参数，是一个经验值。在描述混合气体吸附时，该理论具有一定的优越性^[26]。Aranovich 等^[25, 27 - 29] 利用 Ono - Kondo 晶格理论对发生在吸附剂中的超临界流体吸附特征进行了研究，详细描述了气体在大孔及微孔中的吸附过程，取得了一定成果。

2. 煤吸附瓦斯的影响因素

煤吸附瓦斯的影响因素有煤的变质程度、煤层压力状态、储层温度和煤中水分类型及水分含量、粒度等^[30 - 32]。

1) 变质程度的影响

据苏联研究，变质程度不同，成煤过程中产生的瓦斯气体不同^[25]。变质程度不同的煤的瓦斯成分和高碳氢化合物含量之间有一定的变化规律，当煤由气煤变为肥煤时，烷类碳氢化合物的含量增加；当由黏煤或者贫煤转化为无烟煤时，碳氢化合物的含量减少。苏联学者 Бака Ена 曾作研究并指出：在低变质阶段，煤的丝质体相比镜质组而言能够吸附更多的气体分子，吸附量增量随变质程度变化呈现出凹形曲线。煤的最大吸附量随着煤的总孔容和总比表面积的增长而增大，煤吸附瓦斯的能力也逐渐增强。Ch. Laxminarayana^[33] 等研究认为镜质组含量越高，吸附量越大，镜质组含量对吸附量的影响则降低。钟玲文等^[34] 研究了煤的吸附能力及煤化程度和煤岩组成之间的关系，研究认为碳含量与吸附量之间存在相关关系。澳大利亚科学家 J. H. Levy^[35] 对澳大利亚鲍恩盆地煤的进行了不同吸附压力下的吸附特性研究，认为平衡压力达到 5 MPa 时，煤中固定碳含量越高瓦斯吸附量越大。R. M. Bustin 等^[36] 研究发现煤的吸附量总体上和煤级的变化没有明显相关性。苏现波等^[37] 对不同煤阶的煤做了吸附过程实验，煤阶高低与吸附能力呈正相关，但这种

变化规律与煤化作用跃变过程完全对应，煤化作用与煤的孔隙度和表面物理化学性质相关，进而影响煤层气的赋存空间和煤的亲瓦斯能力。崔永君等^[38]在研究 CH_4 、 N_2 和 CO_2 单组分气体在不同煤级煤样中吸附时发现，相同平衡条件下，不同煤级煤分别吸附 CH_4 、 N_2 和 CO_2 的吸附量随煤级的增高而增高。综上所述，前人研究成果普遍认为煤的变质程度是控制煤的吸附能力的主要因素。

2) 孔隙结构的影响

煤是一种复杂的多孔介质，具有较强的吸附能力，是一种天然吸附剂。煤中孔隙大小尺寸差异较大。艾鲁尼等^[16]利用 X 射线衍射以及电子显微分析技术，研究发现煤体中 90% 左右的瓦斯都是以渗入、置换以及填充等方式固容于煤体中形成固溶体，瓦斯主要吸附态存在于煤岩的微孔隙内^[39,40]。E. Buss^[41]、Orhan Talu^[42]、C. R. Clarkson^[43] 等通过实验测试研究了煤的孔隙结构分布规律，并通过气体等温吸附实验研究得出一致结论，认为决定煤对瓦斯吸附量的主要因素是煤中的微孔结构。钟玲文等^[34]通过试验研究证明，煤中的孔隙结构决定了煤对 CH_4 的吸附能力，孔隙结构越复杂、孔容越大、比表面积越大，煤对瓦斯的吸附能力就越强。2004 年进一步研究表明气煤的吸附能力与孔隙表面积、微孔表面积均呈正相关关系。

3) 压力、温度、水分的影响

已有的研究^[44,45]表明，煤对瓦斯的吸附能力同样受到气体压力梯度、环境温度、水分含量等因素综合作用的影响。环境温度越高，气体分子获得动能概率越大，越容易脱附，因而温度越高吸附量会越低。气体浓度梯度和气体压力相关，压力越大，气体浓度梯度越高，饱和吸附量越大。

钱凯等^[46]认为理论上极限吸附量为一定值，不受其他条件影响，更与温度无关。张天军等^[47]运用实验和计算相结合的研究方法，研究得到温度升高会使煤体瓦斯吸附量减小，该规律还与平衡压力有关，平衡压力越大变化越显著。秦勇^[48]研究认