

封闭体系中煤体升温解吸的热力学特性研究*

蔡婷婷¹, 赵东²

(1.太原理工大学 采煤工艺研究所,太原 030024;2.太原理工大学 矿业工程学院,太原 030024)

摘 要:气体在煤中吸附解吸取决于其压力和温度,气体解吸量随温度升高和压力降低而有所增加。在封闭体系中,温度升高造成煤体解吸量增加,并引起体系压力变大,但同时抑制解吸。吸附态气体和游离态气体相互转化时,伴有能量交换。为研究煤体升温吸附/解吸的热力学特性,依据实际气体状态方程、玻尔兹曼能量分布理论以及两能态模型,得到了吸附热的数学表达式,并在物理实验基础上加以验证。实验结果表明:封闭体系内温度升高,升温促进解吸和加压促进吸附同时作用直至动态平衡,其中温度对解吸的促进作用要强于压力对解吸的抑制作用,体系整体表现为解吸作用;两能态模型能较准确地反映吸附热与温度和压力的变化关系,且吸附热是温度和压力的函数,其值与初始平衡条件有关,初始压力越大,吸附热越小,解吸时间越短,更易达到平衡。

关键词:封闭体系;吸附解吸;温度;压力;吸附热;解吸时间

中图分类号:TE121 文献标识码:A 文章编号:1673-0836(2018)03-0697-08

Thermodynamic Characteristics of Coal under Temperature Variation Desorption in Closed System

Cai Tingting¹, Zhao Dong²

(1.Institute of Mining Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P.R. China;
2.College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P.R. China)

Abstract: Methane adsorption or desorption in coal depends on pressure and temperature, and desorption volume increases with raised temperature and decreased pressure. In a closed system, once temperature is raised, desorption volume grows correspondingly, and the pressure of system increases to inhibit desorb more methane. Energy changes in mutual transformation between free methane and adsorbed methane. Based on real gas state equation, Boltzmann energy distribution theory and two energy states model, mathematical expression of adsorption heat was obtained in this paper, and was verified by physical experiments. The experiment results show when temperature was raised in a closed system, desorption promotion by temperature and adsorption inhibition by pressure interacted at the same time, but desorption promotion was much more significant, so more methane desorbed in this process. The two energy states model can reflect the changing relationship among adsorption heat, pressure and temperature very well. Besides, adsorption heat was the function of temperature and pressure, and its value concerned with initial equilibrium condition, namely, the larger initial equilibrium pressure, the smaller adsorption heat, and the shorter desorption time to get dynamic equilibrium.

Keywords: closed system; adsorption-desorption; temperature; pressure; adsorption heat; desorption time

* 收稿日期:2017-10-23(修改稿)
作者简介:蔡婷婷(1989-),女,河南信阳人,博士生,主要从事煤层气开采方面的研究。E-mail:cttyut@163.com
通讯作者:赵东(1986-),男,山西大同人,副教授,主要从事煤层气开采、矿井瓦斯灾害防治等领域的教学与科研工作。E-mail:zhaodong@tyut.edu.cn
基金项目:国家自然科学基金(51704204)

0 引言

煤对甲烷等气体的吸附能力与温度和压力有关,温度升高,煤的吸附能力下降,压力增大,煤体吸附气体增加。在封闭体系中,对大煤样试件而言,当实验系统温度升高时,煤样逐渐被加热,并解吸气体,随着解吸量的增多,游离气体压力必然增大,势必促进煤体吸附。因此,煤体温度升高时,此时的解吸是由两个相反的过程互相左右,一方面升温促进解吸,另一方面加压促进吸附,两个过程同时作用,最终使得封闭体系内达到动态平衡。Langmuir 方程描述了等温条件下动态平衡时,吸附量与压力之间的关系式,但一旦煤体温度发生变化,Langmuir 方程就很难适用了。文献[1,2]研究了温度对 Langmuir 方程参数的影响,但无法获得一个精确描述温度和压力变化对吸附量影响的 Langmuir 方程。在封闭体系中,温度升高,解吸量增多,并造成压力增大、吸附量增多,因此,压力和温度共同变化是 Langmuir 方程不能与实验数据完全吻合的根本原因。Dubinin-Astakhov (D-A) 方程描述了吸附量与体系温度以及吸附平衡压力之间的关系,适合在温度或者压力发生变化时计算吸附量,但是此方程需要以吸附剂的饱和蒸汽压力(P_s)作为基本参数计算吸附势。对于甲烷等超临界气体而言,饱和蒸汽压的概念根本不存在,因此,在研究煤-甲烷吸附体系时,很多学者倾向于使用拟饱和蒸汽压力代替饱和蒸汽压力^[3-4],但因求取虚拟饱和蒸汽压力时,参数 k 值选取随意,导致吸附行为描述精度不高,其中涉及的参数往往要使用试算的方法加以确定^[5-6]。尽管改进后的方程与实验结果较为相符,但是却使得 D-A 方程的物理意义变得模糊。因此,有很多学者从能量方面入手,结合煤吸附气体前后的表面自由能变化值^[7-8]和等量吸附热^[9-10],分别讨论煤的吸附能力和热力学特征。自 Polany 给出的定量描述吸附势的表达式来看,吸附势是温度和压力的函数,反映了气体分子在游离态与吸附态间相互转换的势能差值,适宜描述温度、压力变化时煤的吸附特征。

鉴于此,本文拟采用试验方法,从吸附势理论出发,研究封闭体系内非等温条件下温度、吸附压力以及吸附热之间的关系,及其对煤体吸附解吸甲烷气体的影响。

1 煤体吸附热

煤体吸附甲烷气体过程中的吸附热反映了甲烷分子在煤体表面吸附场中的能量变化,是煤体表面与甲烷分子共同作用的宏观表现。

甲烷在煤体中的吸附是一个放热过程,其反应式可以写成如下形式:

$$\text{吸附态} \rightleftharpoons \text{游离态}, \Delta H = \varepsilon < 0;$$

式中: H 为热力学焓; ε 为单个甲烷分子吸附热。

煤体通过吸附甲烷分子放出热量,而解吸则正好相反,是吸热过程。吸附热的直接测定比较困难。煤体对甲烷的吸附过程为物理吸附,其值通常在 0~30 kJ/mol 之间^[11,12],降文萍等^[13]通过分子模拟的方法计算得到的吸附热在 4-9 kJ/mol 范围内。

根据真实气体状态方程,吸附动态平衡时,吸附仪内游离气体的热力学状态满足下式:

$$PV = nRTZ \quad (1)$$

式中: P 为平衡压力,MPa; V 为游离态甲烷气体体积,L; n 为游离态甲烷气体的物质的量,mol; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为温度,K; Z 为气体压缩系数,与温度、压力有关。

在封闭体系中,甲烷气体以吸附态和游离态存在,假设甲烷气体分子脱离煤体表面所需的最小能量值为 ε_0 。对该体系中分子能量状态进行简化,能量大于 ε_0 的气体分子为游离状态,而能量小于 ε_0 的分子则为吸附状态。当系统吸附平衡时,根据玻尔兹曼能量分布定律,体系中全部气体分子的能量分布即可确定^[12,14]。此时,基于两能态简化模型,体系中游离状态的分子数量为:

$$N = Ae^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad (2)$$

式中: A 为比例常数; k 为玻尔兹曼常数,1.38×10⁻²³ J/K。

将式(2)代入到式(1)中,可得到:

$$P = BTe^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad (3)$$

式中: $B = ARZ/VN_a$ 。

将上式改写成吸附热的表达式,可得:

$$\varepsilon = -kT \ln\left(\frac{P}{BT}\right) \quad (4)$$

由以上统计热力学推导过程可知,当吸附体系平衡时,吸附热是压力和温度的函数,压力和温度共同制约着吸附热的大小。

2 实验介绍

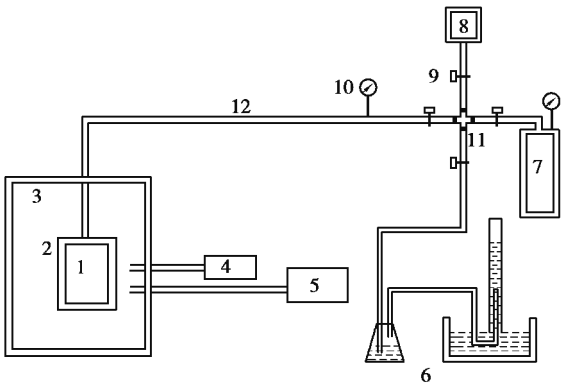
2.1 实验煤样及实验系统

本实验所用煤样分别取自沁水煤田的古城煤矿和高河煤矿。现场取样蜡封,在实验室采用大型煤岩钻样机取芯加工成尺寸为 $\phi 100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的圆柱形试件,分别编号为 1[#]、2[#]。2 块煤样 ($R_{o,max1}=2.26,R_{o,max2}=2.02$) 均为贫煤,取芯时均沿垂直层理方向,试件表面不存在明显裂隙。在此实验中,采用同一煤种的两煤样,用于相互验证。目前的吸附解吸研究,多是遵照国家标准^[15]将对粉煤进行高压等温吸附实验。但是在煤层气开采过程中,甲烷气体及煤中水分是沿着裂隙运移的,而煤体具有高度发达的孔隙裂隙结构,粉煤颗粒破坏了煤体内的原生孔隙,影响煤的比表面积和气体分子进入到煤体内部的途径,势必对吸附造成差异。将实验室所测得煤粉的吸附参数用于确定煤层气资源开采时其临界解吸压力等参数,会有一定的局限性。因此,本实验采用大尺寸煤样,研究其吸附解吸特性,更接近工程实际。

本实验所用设备主要包括吸附仪、精密加热炉和 GW-1200A 型温度控制仪。精密加热炉采用空气动力循环加热,主要用于加热吸附仪内煤体,最高加热温度可达 600 ℃。吸附仪由 304 不锈钢材料制得,导热性能良好。加热炉内置热电偶温度计和自动控温设备探头,热电偶温度计实时监测加热炉内气体温度,自动控温设备灵敏度高,可精准完成升温、控温等过程,一旦加热炉内气体温度降低,自动控温装置可对炉内气体温度进行补偿,使得炉内温度与设定值误差不超过 1 ℃。精密加热炉封闭且密封性能良好,与外界热交换较少。其他实验装置有精密数字压力表、真空泵、甲烷贮气罐以及排水集气装置,其中精度为 0.001 MPa 的高精度数字压力表可以准确记录、储存试验过程中吸附仪内实时气体压力。实验系统置于 20 ℃ 恒温室内。实验系统如图 1 所示。

2.2 定容升温吸附/解吸实验

实验系统全部调试完成后,进行定容吸附/解吸试验。首先采用高压氦气法检验装置气密性,并测得游离空间死体积。之后用真空泵脱气,排出吸附仪及煤体内部的残余游离气体。脱气 24 h 后,真空度低于 70 Pa 时,关闭真空泵。接通甲烷贮气



1.试验煤样 2.吸附仪 3.精密加热炉 4.热电偶温度计
5.温度控制设备 6.排水集气装置 7.甲烷贮气罐 8.真空泵
9.阀门 10.数字压力表 11.四通装置 12.管线

图 1 实验系统

Fig. 1 Experiment system

罐,向吸附仪内注入一定体积的压缩甲烷气体,1[#]、2[#]煤样注气压力分别为 1.5 MPa 和 2.0 MPa,由真实气体状态方程换算到 20 ℃、1 atm 下,1[#]煤样注入 18 L,2[#]煤样注入 30 L。在 20 ℃、注气压力下,注气 24 h 后,当数字压力表示数较为稳定,30 min 内示数变化不超过 0.002 MPa 时,认为吸附仪内煤体吸附达到动态平衡,再进行定容升温解吸实验。实验共设置 8 个温度点,每两个温度点间隔 10 ℃ (30 ℃、40 ℃、…、90 ℃)。实验中通过热电偶温度计和高精度数字压力表实时、自动测量并记录吸附仪内温度和游离气体压力,且每次测量时间间隔设置为 5 min。在每一温度阶段,当数字压力表示数稳定,且 30 min 内示数变化不超过 0.002 MPa 时,认为吸附仪内煤体吸附解吸达到动态平衡,记录终态平衡压力,升温至下一设定温度值继续实验。经计算,吸附仪内压力波动 0.002 MPa 时,对单位质量煤体的甲烷吸附体积影响最大,为 0.013 cm³/g,而计算得到的单位质量煤体甲烷吸附体积为 1~10² 数量级(如图 3)。因此,吸附平衡判断条件满足精度要求。每组吸附/解吸平衡时间平均约为 5 h。90 ℃ 组达到动态平衡后,接通排水集气装置,排出部分游离态甲烷气体,以改变吸附仪内游离态甲烷气体压力。当吸附仪内气体在 20 ℃、新气体压力下,24 h 后再次达到平衡时,以此作为新初始压力,重复进行 30~90 ℃ 的升温吸附/解吸实验。6 组不同初始气体压力下各温度段吸附/解吸实验完成后,更换煤样,重复实验。具体实验方案见表 1。

表 1 实验方案
Table 1 Experiment scheme

试件编号	实验压力 P/MPa	实验温度 $t/^\circ\text{C}$
1 [#] 、2 [#]	P_1	30~90, 间隔 10
	排气 $\Delta P, P_2 = P_1 - \Delta P$	30~90, 间隔 10
	排气 $\Delta P, P_3 = P_2 - \Delta P$	30~90, 间隔 10
	排气 $\Delta P, P_4 = P_3 - \Delta P$	30~90, 间隔 10
	排气 $\Delta P, P_5 = P_4 - \Delta P$	30~90, 间隔 10
	排气 $\Delta P, P_6 = P_5 - \Delta P$	30~90, 间隔 10

3 实验结果分析

3.1 封闭体系中温度与压力关系

对两煤样分别进行了 6 组不同初始压力下 8 个温度点的定容升温吸附/解吸实验。根据数字压力表记录的终态平衡压力,绘制各初始压力下各温度点的平衡压力-温度曲线图,如图 2 所示。

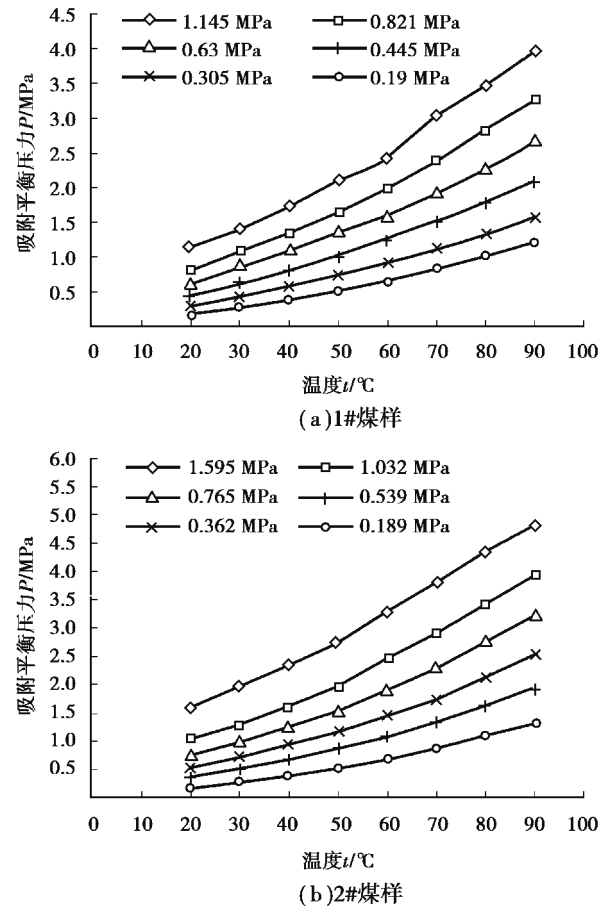


图 2 定容解吸平衡压力-温度曲线

Fig. 2 Equilibrium desorption pressure vs. temperature curves in constant-volume container

从图 2 中可以看到,两煤样平衡压力均随温度升高而增大,且趋势一致。相同温度梯度上,解吸平衡压力均呈非线性增长,在低温阶段,增长较为平缓,在较高温度阶段,增长幅度较大。对比各初始压力曲线来看,这种增长变化趋势在较低初始压力的组别表现不明显,但在较高初始压力组别,增长幅度显著。这是因为,随着温度升高,一方面,吸附仪内游离气体受热膨胀压力增大,另一方面,温度升高,煤体逐渐解吸更多甲烷气体,二者共同作用使得吸附仪内气体压力增大。而压力对吸附的促进作用不同(即在相同压力梯度下,吸附量增长幅度不同),在较低压力区间吸附量随压力呈线性规律增长,而在较高压力区间,吸附量增长缓慢^[16-17],即压力越大,其对吸附的促进作用越小。因此在高压高温段,温度作用的压力升高要大于吸附作用的压力降低,从而造成平衡压力增幅较大的现象。

依据吸附平衡压力、真实气体状态方程 $PV = nRTZ$ 以及 Langmuir 单分子层吸附理论^[18-19] 即可计算相应的温度、压力点下的甲烷吸附量(单位质量煤样吸附甲烷气体体积 cm^3/g)。

$$Q = \frac{abP}{1 + bP} \tag{5}$$

式中: Q 为吸附量, cm^3/g ; P 为甲烷吸附平衡压力, MPa ; a 为单位质量煤样饱和和吸附甲烷量, cm^3/g ; b 为吸附常数, MPa^{-1} 。

绘制各温度条件下的煤体吸附量曲线图,如图 3 所示。从图 3 中可以看到,随着温度升高,煤体对甲烷气体的吸附量几乎呈线性规律减小。这说明,当体系内温度升高时,在升温促进解吸和加压促进吸附同时作用下直至动态平衡的过程中,温度对解吸的促进作用要强于压力对解吸的抑制作用,煤体整体呈现解吸特性。

3.2 初始压力与吸附热

式(4)表明,吸附热是压力和温度的函数,在煤体逐渐解吸过程中,温度和压力共同作用于解吸过程,使得吸附热发生变化。图 2 曲线表明,在封闭体系中,平衡压力和温度存在较为规律的关系。温度升高,气体膨胀,同时甲烷气体解吸,二者共同作用促进吸附以达到终态动态平衡,文中对气体压力升高来源(加热气体膨胀导致的压力升高和解吸导致的压力升高)不作区分。因式子(4)是对终态平衡状态下的温度、压力及吸附热进行描述,因此对煤体吸附热的热力学特性没有影响。运用式(3)对图 2 曲线进行拟合,拟合结果如表 2 所示。

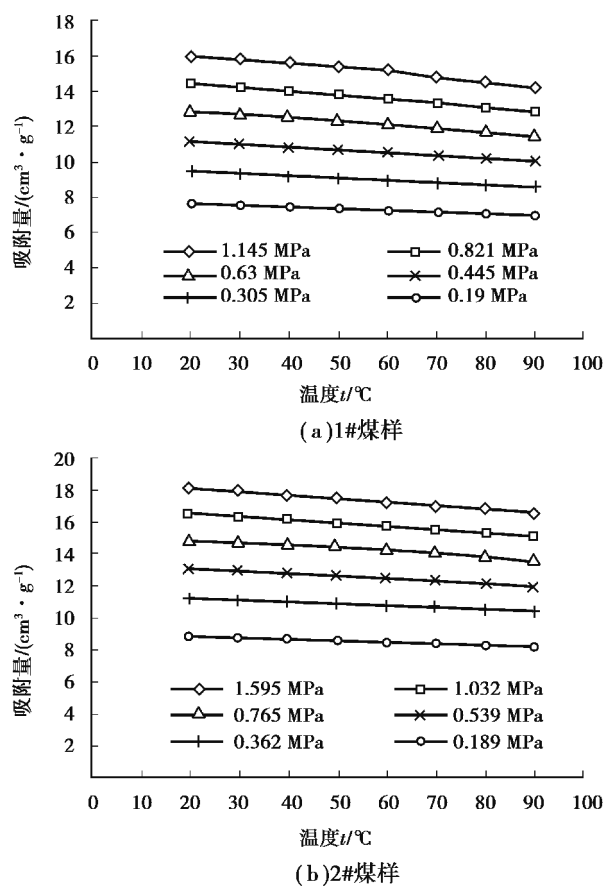


图 3 定容吸附量

Fig. 3 Adsorption volume in constant-volume container

表 2 拟合结果					
Table 2 Simulated results					
煤样	初始 压力 /MPa	拟合 结果	ε	B	R^2
1#	1.145	$P = 1.166\ 4Te^{-1\ 580.2/T}$	1 580.2	1.166 4	0.998 0
	0.821	$P = 1.153\ 3Te^{-1\ 754.9/T}$	1 754.9	1.153 3	0.998 3
	0.630	$P = 1.097\ 0Te^{-1\ 808.3/T}$	1 808.3	1.097 0	0.993 0
	0.445	$P = 1.337\ 1Te^{-1\ 963.8/T}$	1 963.8	1.337 1	0.991 9
	0.305	$P = 1.810\ 9Te^{-2\ 165.1/T}$	2 165.1	1.810 9	0.991 8
	0.190	$P = 3.123\ 0Te^{-2\ 460.3/T}$	2 460.3	3.123 0	0.992 2
2#	1.595	$P = 1.692\ 8Te^{-1\ 367.4/T}$	1 367.4	1.692 8	0.997 4
	1.032	$P = 1.375\ 3Te^{-1\ 747.6/T}$	1 747.6	1.375 3	0.998 6
	0.765	$P = 1.537\ 1Te^{-1\ 866.0/T}$	1 866.0	1.537 1	0.999 7
	0.539	$P = 1.756\ 6Te^{-2\ 000.9/T}$	2 000.9	1.756 6	0.998 4
	0.362	$P = 2.210Te^{-2\ 175.3/T}$	2 175.3	2.210 2	0.994 2
	0.189	$P = 5.273\ 5Te^{-2\ 618.2/T}$	2 618.2	5.273 5	0.994 4

从拟合结果可以看出,相关度较高,均在 0.99 以上。说明从 20 ℃ 到 90 ℃ 依次进行升温解吸时,基于两能态简化模型推导的式(3)可以很好地对

解吸平衡压力和温度间的关系进行描述,且吸附热和初始平衡条件有关,初始气体压力越大,吸附热越小。这说明,在初始压力较高时,封闭体系内煤体进行变温解吸所吸收的热量较小。相比较低初始压力组,只需吸收较少的热量即可达到终态解吸平衡,在相同温度段上,体系供给热量相同。因此可以推测,初始压力较高的解吸组别,在相同温度间隔上,更易于达到解吸平衡。

4 解吸速率与解吸时间

由以上分析可知,20~90 ℃ 升温过程中,体系整体表现为解吸作用。通过对吸附仪内游离气体压力和温度实时测定,并结合真实气体状态方程换算得到 20 ℃、1 atm 下的游离气体体积,排除了温度升高对气体压力的影响,得到各温度阶段不同时间点的累计解吸气体体积,直至解吸平衡,可得到解吸曲线。各初始压力下解吸曲线基本一致,限于篇幅,图 4 所示为 1#煤样 0.445 MPa 初始压力下升温解吸的解吸曲线图。该曲线对应 7 组等温度间隔的升温解吸,且各阶段解吸规律基本一致。对于每一温度段而言,由升温之初,煤体吸收热量逐渐开始解吸,直至解吸平衡,瞬时解吸量逐渐减小,累计解吸量逐渐增大。解吸速率初期较大,而后随时间逐渐减小,曲线趋于平缓,达到解吸平衡。

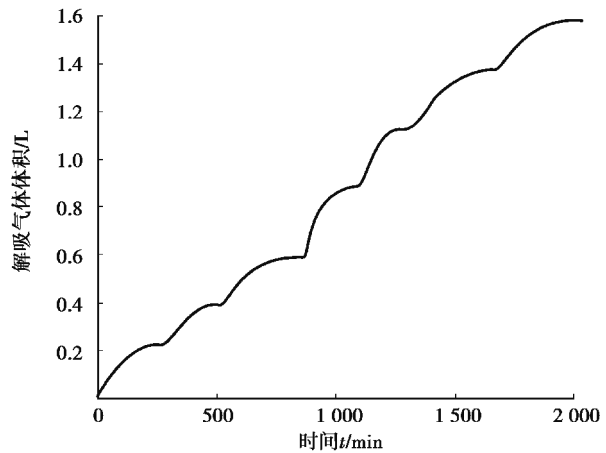


图 4 解吸曲线

Fig. 4 Curve of desorption

解吸速率和解吸时间是表征解吸过程进行快慢的重要动态指标,现场常以解吸率达到 65% 时的累计时间定义为解吸时间。现分别对各初始压力下各温度段解吸率曲线进行拟合,计算各阶段的解吸时间。在解吸时间不长时(5 h 左右),采用对数曲线能够很好地描述解吸阶段的解吸率随时间

的变化规律,且拟合结果良好,如表 3、表 4 所示。

表 3 和表 4 数据均表明,当初始压力一定时,在相同的温度间隔上,计算得出的解吸时间不同,并随着温度升高,解吸时间逐渐加长。一方面,在温度较高时,煤体内部吸附态甲烷气体含量较少,解吸难度较大;另一方面,体系内部游离气体压力对促进吸附、抑制解吸的作用依然存在,且压力越大,促进吸附、抑制解吸的作用越小,体系达到动态平衡需要的时间自然越长。

对比不同初始压力下的各温度段解吸时间可以看出,无论是在低温段(20~30 ℃)还是高温段(80~90 ℃),解吸时间与各初始压力基本呈负相关,初始压力越大,解吸时间越短。这是因为在相同温度间隔上,初始压力较高的组别吸附热较小,只需吸附较少的热量即可达到终态平衡,整体达到解吸平衡时间较短,因此反映在各温度阶段上的解吸时间也较短。同时,也印证了前文初始压力越大吸附热越小,更易达到解吸平衡的结论。

表 3 1#煤样解吸率拟合结果和解吸时间
Table 3 Fitted results of desorption rate and desorption time of 1# coal sample

初始 压力 /MPa	温度 区间 /℃	拟合 结果	相关 系数 R^2	解吸 时间 /min	初始 压力 /MPa	温度 区间 /℃	拟合 结果	相关 系数 R^2	解吸 时间 /min
1.145	20~30	$y=0.356 \ln x-0.895$	0.979 0	76.7	0.445	20~30	$y=0.322 \ln x-0.781$	0.953 4	85.1
	30~40	$y=0.312 \ln x-0.743$	0.964 8	86.9		30~40	$y=0.347 \ln x-0.920$	0.978 6	92.2
	40~50	$y=0.376 \ln x-1.057$	0.989 1	93.7		40~50	$y=0.406 \ln x-1.205$	0.978 0	96.4
	50~60	$y=0.338 \ln x-0.886$	0.953 7	94.1		50~60	$y=0.373 \ln x-1.083$	0.964 5	104.2
	60~70	$y=0.347 \ln x-0.954$	0.952 8	101.7		60~70	$y=0.329 \ln x-0.922$	0.989 0	118.8
	70~80	$y=0.335 \ln x-0.935$	0.960 1	113.4		70~80	$y=0.355 \ln x-1.030$	0.978 3	113.6
	80~90	$y=0.366 \ln x-1.104$	0.958 7	120.6		80~90	$y=0.364 \ln x-1.124$	0.979 2	130.8
0.821	20~30	$y=0.314 \ln x-0.735$	0.974 2	82.3	0.305	20~30	$y=0.323 \ln x-0.805$	0.967 1	90.4
	30~40	$y=0.401 \ln x-1.135$	0.986 4	85.7		30~40	$y=0.376 \ln x-1.063$	0.974 2	95.2
	40~50	$y=0.376 \ln x-1.063$	0.972 3	95.2		40~50	$y=0.396 \ln x-1.176$	0.984 8	100.6
	50~60	$y=0.353 \ln x-0.970$	0.966 8	98.4		50~60	$y=0.342 \ln x-0.965$	0.950 8	112.4
	60~70	$y=0.347 \ln x-0.973$	0.967 5	107.5		60~70	$y=0.366 \ln x-1.068$	0.974 3	109.3
	70~80	$y=0.355 \ln x-1.059$	0.987 2	123.3		70~80	$y=0.388 \ln x-1.219$	0.961 4	123.6
	80~90	$y=0.362 \ln x-1.080$	0.963 9	119.1		80~90	$y=0.392 \ln x-1.270$	0.982 8	134.0
0.630	20~30	$y=0.405 \ln x-1.149$	0.973 7	84.9	0.190	20~30	$y=0.343 \ln x-0.921$	0.987 9	97.5
	30~40	$y=0.363 \ln x-0.985$	0.903 8	90.4		30~40	$y=0.329 \ln x-0.883$	0.990 5	105.6
	40~50	$y=0.371 \ln x-1.052$	0.978 5	98.3		40~50	$y=0.354 \ln x-1.001$	0.968 2	106.0
	50~60	$y=0.352 \ln x-0.958$	0.945 7	96.4		50~60	$y=0.378 \ln x-1.120$	0.966 1	108.0
	60~70	$y=0.328 \ln x-0.919$	0.986 3	119.6		60~70	$y=0.358 \ln x-1.053$	0.959 7	116.4
	70~80	$y=0.334 \ln x-0.928$	0.964 6	112.8		70~80	$y=0.344 \ln x-1.021$	0.940 3	128.7
	80~90	$y=0.339 \ln x-0.997$	0.981 2	128.8		80~90	$y=0.328 \ln x-0.968$	0.973 8	138.8

表 4 2[#]煤样解吸率拟合结果和解吸时间

Table 4 Fitted results of desorption rate and desorption time of 2[#] coal sample

初始 压力 /MPa	温度 区间 /℃	拟合 结果	相关 系数 R^2	解吸 时间 /min	初始 压力 /MPa	温度 区间 /℃	拟合 结果	相关 系数 R^2	解吸 时间 /min
1.595	20~30	$y=0.384 \ln x-1.063$	0.967 9	86.6	0.539	20~30	$y=0.347 \ln x-0.940$	0.962 0	97.7
	30~40	$y=0.332 \ln x-0.852$	0.950 8	92.2		30~40	$y=0.328 \ln x-0.871$	0.957 7	103.3
	40~50	$y=0.329 \ln x-0.846$	0.966 8	94.4		40~50	$y=0.377 \ln x-1.118$	0.966 6	108.8
	50~60	$y=0.367 \ln x-1.058$	0.975 3	105.0		50~60	$y=0.367 \ln x-1.099$	0.994 6	117.4
	60~70	$y=0.409 \ln x-1.299$	0.948 9	117.4		60~70	$y=0.396 \ln x-1.251$	0.948 7	121.6
	70~80	$y=0.371 \ln x-1.138$	0.942 4	123.9		70~80	$y=0.323 \ln x-0.927$	0.977 8	131.9
	80~90	$y=0.358 \ln x-1.086$	0.976 6	127.6		80~90	$y=0.335 \ln x-1.007$	0.982 0	140.7
1.032	20~30	$y=0.346 \ln x-0.930$	0.989 2	96.2	0.362	20~30	$y=0.367 \ln x-1.057$	0.981 5	104.7
	30~40	$y=0.353 \ln x-0.948$	0.933 5	92.5		30~40	$y=0.346 \ln x-0.971$	0.939 8	108.3
	40~50	$y=0.341 \ln x-0.931$	0.952 7	103.2		40~50	$y=0.391 \ln x-1.201$	0.984 9	113.8
	50~60	$y=0.359 \ln x-1.071$	0.980 9	120.8		50~60	$y=0.388 \ln x-1.217$	0.942 6	123.0
	60~70	$y=0.320 \ln x-0.856$	0.989 3	110.5		60~70	$y=0.343 \ln x-1.020$	0.978 8	130.2
	70~80	$y=0.396 \ln x-1.255$	0.992 4	122.8		70~80	$y=0.329 \ln x-0.957$	0.972 6	132.2
	80~90	$y=0.334 \ln x-0.969$	0.977 8	127.4		80~90	$y=0.337 \ln x-1.005$	0.983 4	135.8
0.765	20~30	$y=0.352 \ln x-0.956$	0.962 5	95.8	0.189	20~30	$y=0.344 \ln x-0.952$	0.982 3	105.3
	30~40	$y=0.323 \ln x-0.839$	0.958 8	100.5		30~40	$y=0.371 \ln x-1.106$	0.953 6	113.7
	40~50	$y=0.358 \ln x-1.030$	0.941 1	109.2		40~50	$y=0.354 \ln x-1.043$	0.981 1	119.4
	50~60	$y=0.353 \ln x-1.017$	0.951 5	112.4		50~60	$y=0.347 \ln x-1.025$	0.991 2	124.9
	60~70	$y=0.339 \ln x-0.982$	0.978 2	123.2		60~70	$y=0.326 \ln x-0.942$	0.986 2	132.2
	70~80	$y=0.379 \ln x-1.188$	0.987 8	127.7		70~80	$y=0.355 \ln x-1.083$	0.976 4	131.7
	80~90	$y=0.322 \ln x-0.926$	0.986 2	133.5		80~90	$y=0.362 \ln x-1.140$	0.984 0	140.4

5 结论

在实验基础上对封闭体系内煤体升温解吸的热力学特性进行了研究,该升温解吸过程是在升温促进解吸和加压抑制解吸的共同作用下达到的动态解吸平衡。通过对体系内的温度、压力、吸附热、解吸时间等参数间关系进行分析,得到如下结论:

(1)封闭体系内煤体升温解吸达到动态平衡时,压力随温度变化遵循相同的数学表达式;两能态简化模型能较为准确地反映封闭体系内平衡压力和温度间的关系。当温度、压力发生变化时,吸附热可以用平衡压力和温度共同表达。在相同温度范围内,吸附热和初始平衡条件有关,初始气体压力越大,吸附热越小。

(2)同一初始压力下,温度逐渐升高的解吸过程中,相同温度间隔上,各阶段解吸时间随温度升高逐渐加长。对于不同初始压力组别,相同温度间

隔上,初始压力越大,各阶段解吸时间越短,越容易达到平衡。

参考文献(References)

[1] Li D, Liu Q, Weniger P, et al. High-pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH₄ and CO₂ on coals [J]. Fuel, 2010, 89(3): 569-580.

[2] Zhao D, Zhao Y S, Feng Z C. Experiments of methane adsorption on raw coal at 30-270℃[J]. Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environment Effects, 2012, 34(4): 324-331.

[3] 李明,顾安忠,鲁雪生,等. 吸附势理论在甲烷临界温度以上吸附中的应用[J]. 天然气化工, 2003, 28(5):28-31. (Li Ming, Gu Anzhong, Lu Xuesheng, et al. Study on methane adsorption above critical temperature by adsorption potential theory [J]. Chemical Engineering of Gas, 2003, 28(5): 28-31. (in Chinese))

[4] 郇璇, 张小兵, 韦欢文. 基于不同类型煤吸附甲烷的

- 吸附势重要参数探讨[J]. 煤炭学报, 2015, 40(8): 1859-1864. (Huan Xuan, Zhang Xiaobing, Wei Huanwen. Research on parameters of adsorption potential via methane adsorption of different types of coal [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(8): 1859-1864. (in Chinese))
- [5] 姜伟, 吴财芳, 姜玮, 等. 吸附势理论在煤层气吸附/解吸研究中的应用[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(5): 102-104. (Jiang Wei, Wu Caifang, Jiang Wei, et al. Application of adsorption potential theory to study on adsorption-desorption of coal-bed methane [J]. Coal Science and Technology, 2011, 39(5): 102-104. (in Chinese))
- [6] 苏现波, 陈润, 林晓英, 等. 吸附势理论在煤层气吸附/解吸中的应用[J]. 地质学报, 2008, 82(10): 1382-1389. (Su Xianbo, Chen Run, Lin Xiaoying, et al. Application of adsorption potential theory in the fractionation of coal-bed methane during the process of adsorption/desorption [J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(10): 1382-1389. (in Chinese))
- [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): 130-150. (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): 130-150. (in Chinese))
- [8] 刘珊珊, 孟召平. 等温吸附过程中不同煤体结构煤能量变化规律[J]. 煤炭学报, 2015, 40(6): 1422-1427. (Liu Shanshan, Meng Zhaoping. Study on energy variation of different coal-body structure coals in the process of isothermal adsorption [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(6): 1422-1427. (in Chinese))
- [9] 白建平, 张典坤, 杨建强, 等. 寺河3号煤甲烷吸附解吸热力学特征[J]. 煤炭学报, 2014, 39(9): 1812-1819. (Bai Jianping, Zhang Diankun, Yang Jianqiang, et al. Thermodynamic characteristics of adsorption-desorption of methane in coal seam 3 at Sihe coal mine [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(9): 1812-1819. (in Chinese))
- [10] 周来, 冯启言, 秦勇. CO₂ 和 CH₄ 在煤基质表面竞争吸附的热力学分析[J]. 煤炭学报, 2011, 36(8): 1307-1311. (Zhou Lai, Feng Qiyang, Qin Yong. Thermodynamic analysis of competitive adsorption of CO₂ and CH₄ on coal matrix [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(8): 1307-1311. (in Chinese))
- [11] 降文萍, 崔永君, 张群, 等. 煤表面与 CH₄、CO₂ 相互作用的量子化学研究[J]. 煤炭学报, 2006, 31(2): 237-240. (Jiang Wenping, Cui Yongjun, Zhang Qun, et al. The quantum chemical study on the coal surface interacting with CH₄ and CO₂ [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(2): 237-240. (in Chinese))
- [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. (in Chinese))
- [13] 降文萍, 崔永君, 张群, 等. 不同变质程度煤表面与甲烷相互作用的量子化学研究[J]. 煤炭学报, 2007, 32(3): 292-295. (Jiang Wenping, Cui Yongjun, Zhang Qun, et al. The quantum chemical study on different rank coals surface interacting with methane [J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(3): 292-295. (in Chinese))
- [14] Feng Z C, Zhao D, Zhao Y S, et al. Effects of temperature and pressure on gas adsorption in coal in an enclosed system: a theoretical and experimental study [J]. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 2016, 11(2): 193-203.
- [15] 中国国家标准化管理委员会. 煤的高压等温吸附试验方法 (GB/T19560-2008) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. (Standardization Administration of the People's Republic of China. Methods of isothermal adsorption experiments of coal at high pressures (GB/T19560-2008) [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008. (in Chinese))
- [16] 张庆玲, 崔永君, 曹利戈. 压力对不同变质程度煤的吸附性能影响分析[J]. 天然气工业, 2004, 24(1): 98-100. (Zhang Qingling, Cui Yongjun, Cao Lige. Influence of pressure on adsorption ability of coal with different deterioratio-ratio level [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(1): 98-100. (in Chinese))
- [17] 张群, 崔永君, 钟玲文, 等. 煤吸附甲烷的温度-压力综合吸附模型[J]. 煤炭学报, 2008, 33(11): 1272-1278. (Zhang Qun, Cui Yongjun, Zhong Lingwen, et al. Temperature pressure comprehensive adsorption model for coal adsorption of methane [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(11): 1272-1278. (in Chinese))
- [18] Langmuir I. The Adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum [J], Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [19] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, part I: solids [J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38(11): 2221-2295.