

低温环境下煤表面吸附的均匀性试验

岳高伟^{1,2}, 王兆丰², 谢策²

1. 河南理工大学土木工程学院, 焦作 454000

2. 河南理工大学安全科学与工程学院, 焦作 454000

摘要 等量吸附热是表征固体表面吸附非均匀性的重要参数。采用高低温吸附仿真实验装置, 对九里山无烟煤、新元贫煤、潘北气肥煤进行瓦斯吸附测试, 通过计算等量吸附热与吸附量的关系, 探讨从常温(30、20℃)降至低温(-10、-20、-30℃)对煤表面不均匀性的影响。结果表明, 不同变质程度煤的瓦斯吸附量都随温度降低而增大; 在常温时(30、20℃)煤的等量吸附热随吸附量的增大而减小, 表明煤表面能量是不均匀的。降温至-10、-20、-30℃时煤的等量吸附热几乎和吸附量无关, 表明煤表面是均匀的。煤吸附瓦斯理论Langmuir方程在低温环境(0℃以下)更加适用。

关键词 吸附; 低温环境; 表面均匀性; 等量吸附热

中图分类号 P618.13

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.31.010

Experimental Study of Coal Surface Adsorption Uniformity in Low Temperature Environment

YUE Gaowei^{1,2}, WANG Zhaofeng², XIE Ce²

1. School of Civil Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

2. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

Abstract The isosteric adsorption heat is an important parameter to measure the solid surface inhomogeneity during its adsorption. In this paper a high/low temperature adsorption experiment device is utilized to test the gas adsorption of anthracite coal of Jiulishan coal mine, lean coal of Xinyuan coal mine and gas-fat coal of Panbei coal mine at different temperatures ranging from 30 to -30℃. Then according to the relationship of isosteric adsorption heat and adsorption capacity, the influence of coal surface inhomogeneity is discussed at ordinary temperatures (30, 20℃) and low temperatures (-10, -20, -30℃). The analytical results show that the gas adsorption capacities of different coal ranks all increase with the decrease of environmental temperature. In an ordinary temperature environment (30, 20℃) the isosteric adsorption heat of coal decreases as the gas adsorption capacity increases, which indicates that the coal surface energy of adsorption is heterogeneous. But when cooling to -10, -20, or -30℃, the isosteric adsorption heat is almost irrelevant to the adsorption capacity of coal, which indicates that the coal surface energy of adsorption is uniform. So the Langmuir equation of the coal gas adsorption theory is more suitable to a low temperature environment (below 0℃).

Keywords adsorption; low temperature environment; surface uniformity; isosteric adsorption heat

煤是一种含有发育孔、裂隙的固体介质, 其表面上永远存在着微孔、裂隙等并掺有杂质, 使得煤表面具有不同的吸附性质, 同时也改变了临近表面区域的性质, 即煤表面不均匀性^[1-3]。在常温(0℃以上)下, 国内外学者从不同角度对煤吸附瓦斯机理进行了深入研究^[4-9], 从理论分析和实验测试两

方面证实了煤表面的不均匀吸附。聂百胜等^[1]、周来等^[10]分析了煤吸附瓦斯的特点, 通过煤表面自由能理论阐述了煤表面自由能分布不均匀特性。蔺亚兵等^[3]通过分析吸附热方程预测煤吸附瓦斯等温曲线与实测值的偏差, 指出煤表面能量的不均匀性和表面离子的复杂性。陈昌国等^[2]建立简化的煤表

收稿日期: 2014-05-27; 修回日期: 2014-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51274090); 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室/省部共建国家重点实验室培育基金项目(WS2012B01); 中国博士后科学基金项目(2013M531673)

作者简介: 岳高伟, 副教授, 研究方向为矿业安全与防治, 电子信箱: mxlygw@163.com

引用格式: 岳高伟, 王兆丰, 谢策. 低温环境下煤表面吸附的均匀性试验[J]. 科技导报, 2014, 32(31): 71-74.

面原子簇模型,用从头计算法研究煤表面与甲烷分子相互作用,间接表明了煤表面在吸附甲烷时的不均匀性。张世杰等^[11]采用分子力学模拟方法研究煤表面分子片段模型与瓦斯的吸附作用,得到了吸附能,计算瓦斯在不同位置的吸附概率,也间接证明煤表面的不均匀性。但低温(0℃以下)环境煤表面吸附的均匀性如何,目前尚未见报道。本文采用高低温吸附仿真实验装置,对低温环境煤的瓦斯吸附试验测试,从等量吸附热角度探讨煤表面的吸附特点。

1 煤的瓦斯吸附试验

试验煤样取焦作九里山无烟煤、新元贫煤、潘北气肥煤,在室内煤样经过破碎、粉碎和筛分过程,将原样煤制成符合GB/T 19560-2008要求的60~80目的空气干燥基煤样。

煤的瓦斯吸附试验按照GB/T 19560-2008《煤的高压等温吸附试验方法》要求,采用高低温变频吸附装置(图

1),将煤样罐放入低温变频控制箱中,分别测试环境温度为-30、-20、-10、20、30℃时的瓦斯吸附规律。根据试验结果绘制不同温度煤的瓦斯吸附等温线(图2)。

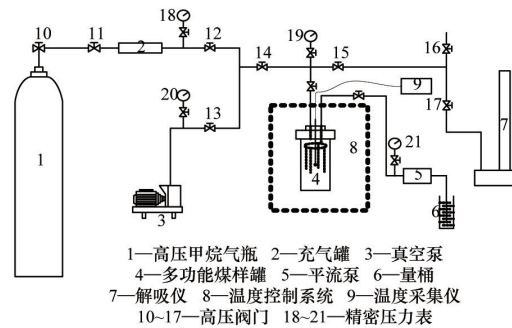


图1 高低温吸附装置示意

Fig. 1 Diagram of the high/low temperature adsorption device

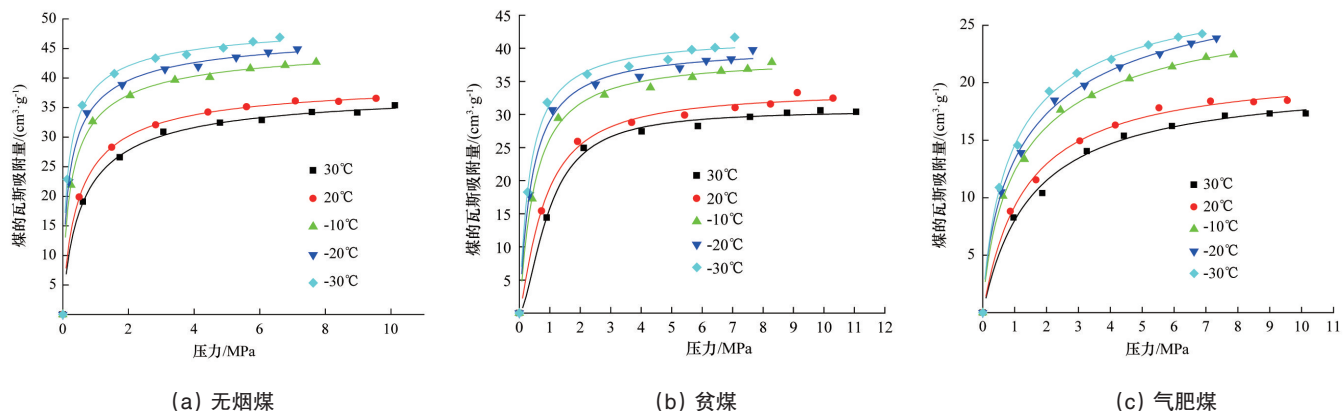


图2 不同温度下的不同煤的瓦斯吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms at different temperatures

从图2可以看出,从常温(30、20℃)到低温(-10、-20、-30℃),不同变质程度煤的吸附量随温度降低而增大,这是因为甲烷分子在煤中的吸附是吸附和解吸的动态过程,当吸附在煤表面的甲烷分子获得足够能量时,脱离煤表面变成游离分子。而降低温度使得瓦斯的蒸汽压减小,从而减小吸附相的能量水平,吸附相甲烷分子不能获得足够的能量而克服物理吸附力返回气相中,从而导致煤表面吸附更多的甲烷分子,即降温使煤表面甲烷吸附量增大。

2 煤的等量吸附热计算

等量吸附热是表征表面非均匀性的一个重要参数,即吸附热的大小可以衡量吸附强弱的程度,吸附热越大,吸附越强^[3,12]。等量吸附热,也称为微分吸附热,即吸附量一定时,再有无限小量的气体分子被释放后所放出的热量,是吸附过程瞬间的焓值变化,运用Clausius-Clapeyron方程,在某一吸附

量 n 下,等量吸附热 q_{st} 可表示为^[13]

$$\left[\frac{d \ln p}{dT} \right]_n = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (1)$$

式中, R 为通用气体常数; T 为温度。由于在超临界温度区域甲烷为非理想气体,为了减少误差,必须将式(1)中的压力 p 改为对应的逸度 f 表示

$$q_{st} = -\Delta H = -R \left[\frac{d \ln f}{d(1/T)} \right]_n \quad (2)$$

式中, ΔH 为吸附质分子在吸附过程的焓变化量。逸度 f 采用SRK(Redlich-Kwong-Soave)方程进行计算^[14,15]。

$$\ln \frac{f}{p} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (3)$$

式中, $A = \frac{c_1 p}{R^2 T^2}$, $B = \frac{c_2 p}{RT}$, $c_1 = 0.4275 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} [1 + m(1 - T_R^{0.5})]^2$, $c_2 = 0.0866 \frac{RT_c}{p_c}$, $m = 0.480 + 1.534\omega - 0.176\omega^2$ 。 p_c 、 T_c 、 V_c 分别

为甲烷的临界压力、临界温度和临界摩尔体积; T_R 为对比温度, $T_R = T/T_c$; ω 为偏心因子, 取 $\omega = 0.008^{[12]}$; 压缩因子 Z 通过软件 Factuer 计算得到^[15]。

图3为根据图2中试验数据作 $\ln(\ln(10n))$ 对 $1/\ln f$ 标

绘的结果, 可以看出, 试验数据的线性较好, 应用式(4)拟合 $\ln(\ln(10n))$ 和 $1/\ln f$ 之间的关系, 拟合系数 C_1 和 C_2 值列于表1中, 其与温度之间存在式(5)~(7)的线性关系。

$$\ln(\ln 10n) = C_1 + C_2 / \ln f \quad (4)$$

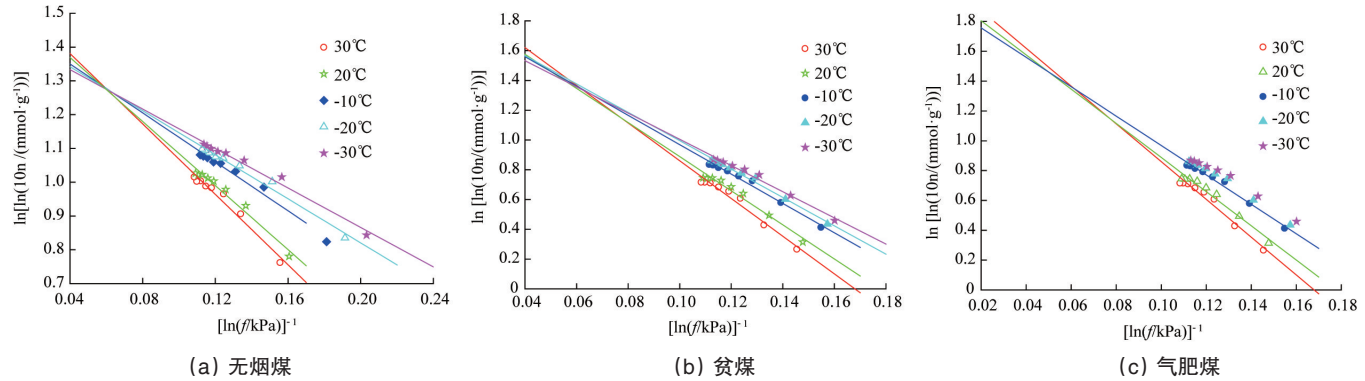


图3 甲烷在不同煤上的线性化等温线

Fig. 3 Linearized isotherms for methane adsorption on the coal

表1 不同温度时的线性化方程系数

Table 1 Coefficients of linear equation at different temperatures

温度/℃	无烟煤		贫煤		气肥煤	
	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2
30	1.589	-5.209	1.838	-7.918	2.126	-12.66
20	1.559	-4.738	1.780	-7.146	2.034	-11.45
-10	1.495	-3.622	1.667	-5.556	1.953	-9.85
-20	1.472	-3.259	1.629	-5.043	1.948	-9.53
-30	1.450	-2.921	1.607	-4.676	1.883	-8.79

$$\text{无烟煤: } \begin{cases} C_1 = 0.899 + 0.017T & (r = 0.99887) \\ C_2 = 6.317 - 0.038T & (r = 0.99923) \end{cases} \quad (5)$$

$$\text{贫煤: } \begin{cases} C_1 = 0.660 + 0.0039T & (r = 0.99536) \\ C_2 = 8.545 - 0.0539T & (r = 0.99677) \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{气肥煤: } \begin{cases} C_1 = 1.043 + 0.0035T & (r = 0.96690) \\ C_2 = 5.797 - 0.0599T & (r = 0.98868) \end{cases} \quad (7)$$

将式(5)~(7)代入式(4)之后, 再代入式(2)中, 得到甲烷在煤上等量吸附热的表达式

$$\text{无烟煤: } q_{st} = RT^2 \left[\frac{\ln f}{6.317 - 0.038T} (0.017 \ln p - 0.038) \right] \quad (8)$$

$$\text{贫煤: } q_{st} = RT^2 \left[\frac{\ln f}{8.545 - 0.0539T} (0.0039 \ln p - 0.0539) \right] \quad (9)$$

$$\text{气肥煤: } q_{st} = RT^2 \left[\frac{\ln f}{5.797 - 0.0599T} (0.0035 \ln p - 0.0599) \right] \quad (10)$$

由式(3)、(4)和式(8)~(10)计算不同变质程度煤在不同温度时等量吸附热与吸附量的关系, 如图4所示。从图4可以看出, 在常温时(30、20℃)煤的等量吸附热随吸附量的增大迅速减小, 这是由于煤表面各点的吸引力势场不同, 气体分子总是优先占据能量较高的吸附位, 因此等量吸附热随着吸附量的增加而下降。而将温度降至0℃以下时(-10、-20、-30℃)煤的等量吸附热随吸附量增大也减小, 但其变化量极小, 即等量吸附热和吸附量无关。

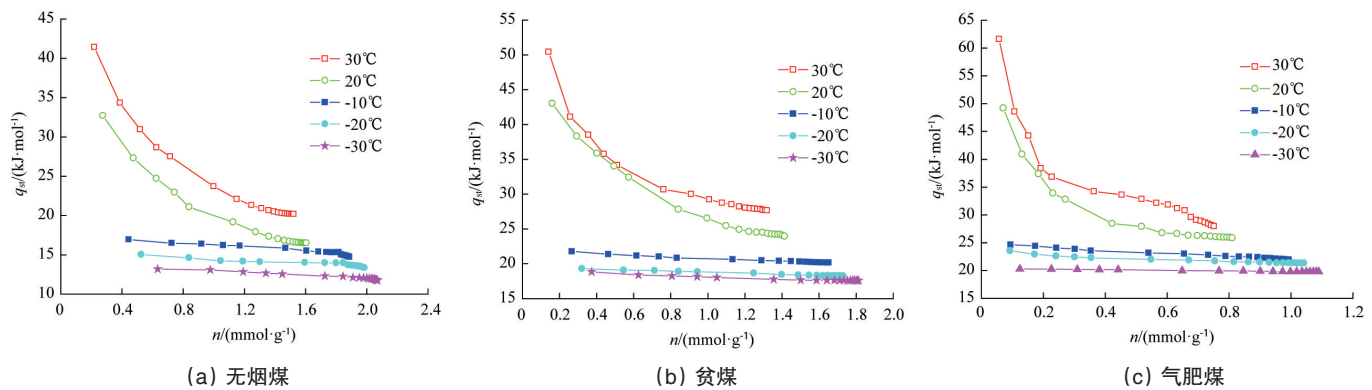


图4 甲烷在不同煤上的等量吸附热

Fig. 4 Isothermic heat of methane adsorption on the coal

研究表明,当吸附剂表面能量均匀时,被吸附的吸附质分子之间没有作用力,此时等量吸附热数值与吸附量无关;但若吸附剂表面能量不均匀,则被吸附的吸附质分子间作用力不可忽略,即此时等量吸附热会随吸附量的变化而变化^[3,12]。

在常温(30、20℃)下,煤在吸附甲烷时等量吸附热随吸附量的变化而变化,这是因为被吸附瓦斯分子间存在相互作用力,进而表明煤表面能量是不均匀的。而降至低温(-10、-20、-30℃),等量吸附热数值与吸附量无关,这是因为被吸附的甲烷分子之间的作用力极弱,可忽略,从而表明煤表面是均匀的。因此,对应用广泛的煤吸附瓦斯理论 Langmuir 方程而言,在低温环境(0℃以下)将更加适用,证明 Langmuir 基本假设(① 表面是均匀的;② 在表面上被吸附分子间无任何相互作用力存在)在低温环境成立。

3 结论

采用高低温吸附仿真实验装置,对九里山无烟煤、新元贫煤、潘北气肥煤进行瓦斯吸附试验测试,并从等量吸附热角度探讨从常温(30、20℃)降至低温(-10、-20、-30℃)对煤表面不均匀的影响。

1) 从常温(30、20℃)降至低温(-10、-20、-30℃)时,不同变质程度煤的吸附量都随温度降低而增大。

2) 在常温(30、20℃)时煤的等量吸附热随吸附量的增大迅速减小,将温度降至0℃以下时(-10、-20、-30℃)煤的等量吸附热随吸附量增大也减小,但其变化量极小,即等量吸附热和吸附量无关。

3) 在常温时(30、20℃)煤在吸附甲烷时等量吸附热随吸附量的变化而变化,表明煤表面能量是不均匀的。而降至低温(-10、-20、-30℃),等量吸附热数值与吸附量无关,表明煤表面是均匀的。

4) 结果证明在低温环境 Langmuir 基本假设(① 表面是均匀的;② 在表面上被吸附分子间无任何相互作用力存在)成立,因此煤吸附瓦斯理论 Langmuir 方程在低温环境(0℃以下)将更加适用。

参考文献(References)

- [1] 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.
- [2] 陈昌国, 魏锡文, 鲜学福. 用从头计算研究煤表面与甲烷分子的作用[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2000, 23(3): 77-79.
Chen Changguo, Wei Xiwen, Xian Xuefu. AB initio study on the interaction between CH₄ and the coal surface[J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2000, 23(3): 77-79.
- [3] 蒯亚兵, 马东民, 刘钰辉, 等. 温度对煤吸附甲烷的影响实验[J]. 煤田地质与勘探, 2012, 40(6): 24-28.
Lin Yabing, Ma Dongmin, Liu Yuhui, et al. Experiment of the influence of temperature on coalbed methane adsorption[J]. Coal Geology & Exploration, 2012, 40(6): 24-28.
- [4] 张小东, 张子戊. 煤吸附瓦斯机理研究的新进展[J]. 中国矿业, 2008, 17(6): 70-72.
Zhang Xiaodong, Zhang Zixu. Recent research progress of the gas-adsorption mechanism in coal[J]. China Mining Magazine, 2008, 17(6): 70-72.
- [5] Karacan C O, Okandan E. Assessment of energetic heterogeneity of coals for gas adsorption and its effect on mixture predictions for coalbed methane studies[J]. Fuel, 2000, 79(15): 1963-1974.
- [6] 聂百胜, 段三明. 煤吸附瓦斯的本质[J]. 太原理工大学学报, 1998, 29(4): 417-420.
Nie Baisheng, Duan Sanming. The adsorption essence of gas on coal surface[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 1998, 29(4): 417-420.
- [7] 陈昌国, 辜敏, 鲜学福. 煤的原子分子结构及吸附甲烷机理研究进展[J]. 煤炭转化, 2003, 26(4): 5-9.
Chen Changguo, Gu Min, Xian Xuefu. Study on structure of coal and adsorption mechanism of methane on it[J]. Coal Conversion, 2003, 26(4): 5-9.
- [8] 桑树勋, 朱炎铭, 张井, 等. 煤吸附气体的固气作用机理(II)——煤吸附气体的物理过程与理论模型[J]. 天然气工业, 2005(1): 16-18.
Sang Shuxun, Zhu Yanming, Zhang Jing, et al. Solid-gas interaction mechanism of coal-adsorbed gas (II)—Physical process and theoretical model of coal-adsorbed gas[J]. Natural Gas Industry, 2005(1): 16-18.
- [9] 张小东, 刘浩, 刘炎昊, 等. 煤体结构差异的吸附响应及其控制机理[J]. 地球科学, 2009, 34(5): 848-854.
Zhang Xiaodong, Liu Hao, Liu Yanhao, et al. Adsorption response of different coal body structures and its influence mechanism[J]. Earth Science, 2009, 34(5): 848-854.
- [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.
- [11] 张世杰, 李成武, 丁翠, 等. 煤表面分子片段模型与瓦斯吸附分子力学模拟[J]. 矿业研究与开发, 2010, 30(1): 88-91.
Zhang Shijie, Li Chengwu, Ding Cui, et al. Surface molecular segment model of coal and molecular mechanics simulation of gas absorption[J]. Mining Research and Development, 2010, 30(1): 88-91.
- [12] 何文光. 不均匀表面的吸附平衡与吸附动力学[J]. 新乡师范学院学报: 自然科学版, 1962(2): 64-74.
He Wenguang. Adsorption equilibrium and dynamic of non-uniform surface[J]. Journal of Henan Normal University: Natural Science Edition, 1962(2): 64-74.
- [13] Ramirez-Pastor A J, Bulnes F. Differential heat of adsorption in the presence of an order-disorder phase transition[J]. Physica A, 2000, 283(1/2): 198-203.
- [14] Zhou L, Zhou Y P. Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26: 597-601.
- [15] 解晨, 郑青榕. 甲烷在活性炭上的超临界温度吸附实验及理论分析[J]. 天然气化工, 2012, 37(1): 40-44.
Xie Chen, Zheng Qingrong. Experiment and theoretical analysis of methane adsorption on activated carbon under supercritical temperature[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2012, 37(1): 40-44.

(编辑 陈华姣)