

严敏,龙航,白杨,等. 温度效应对煤层瓦斯吸附解吸特性影响的实验研究[J]. 矿业安全与环保,2019,46(3):6-10.

文章编号:1008-4495(2019)03-0006-05

温度效应对煤层瓦斯吸附解吸特性影响的实验研究

严敏^{1,2},龙航^{1,2},白杨^{1,2},林海飞^{1,2}

(1. 西安科技大学 安全科学与工程学院,陕西 西安 710054;

2. 教育部西部矿井开采及灾害防治重点实验室,陕西 西安 710054)

摘要:对煤层瓦斯吸附解吸扩散过程进行了理论分析,根据 Clausius-Clapeyron 方程计算煤层在不同温度下的吸附热值,利用菲克定律求解煤层瓦斯在不同温度下的扩散系数和动力学扩散参数,研究其与温度之间的关系,并利用阿伦尼乌斯修正式计算得到煤层瓦斯解吸过程的活化能。研究结果表明,煤层瓦斯吸附量随着吸附温度的升高而降低,初始有效扩散系数及动力学扩散参数与瓦斯解吸温度呈正相关关系,利用阿伦尼乌斯修正式,计算得到实验煤样瓦斯解吸扩散活化能为 2.71 kJ/mol。从吸附热力学、解吸动力学,以及分子活化能 3 个方面研究了温度效应对瓦斯吸附解吸特性的影响,可为工程实践提供一定的基础理论支撑。

关键词:煤层瓦斯;温度效应;吸附热;扩散系数;动力学扩散参数;扩散活化能

中图分类号:TD712

文献标志码:A

Experimental Study on the Effect of Temperature Effect on Coal Seam Gas Adsorption and Desorption

YAN Min^{1,2}, LONG Hang^{1,2}, BAI Yang^{1,2}, LIN Haifei^{1,2}

(1. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Key Laboratory of Western Mine Exploitation and Hazard Prevention, Ministry of Education, Xi'an 710054, China)

Abstract: The gas adsorption, desorption and diffusion process on coal was analyzed theoretically, Clausius-Clapeyron equation was used to calculate the adsorption calorific value of coal body at different temperatures. Using Fick's law, the diffusion coefficient and kinetic diffusion parameters of coal gas at different temperatures were solved, and the relationship among them and temperature was studied, the activation energy in the gas desorption process of coal body was calculated by Arrhenius correction formula. The results show that the gas adsorption decreases with the increase of adsorption temperature, the initial effective diffusion coefficient and kinetic diffusion parameter are positively correlated with gas desorption temperature, using the Arrhenius correction formula, the desorption diffusion activation energy of the experimental coal sample is calculated to be 2.71 kJ/mol. The effects of temperature on gas adsorption and desorption characteristics were studied from three aspects of adsorption thermodynamics, desorption kinetics and molecular activation energy, which provided some basic theoretical support for engineering practice.

Keywords: coal seam gas; temperature effect; adsorption heat; diffusion coefficient; kinetic diffusion parameter; diffusion activation energy

煤是一种具有孔隙—裂隙的双重多孔介质,并

且是一种天然的吸附剂,煤层中 90% 的瓦斯都是吸附态瓦斯^[1]。煤体对 CH₄ 的吸附、解吸能力受到环境温度、气体压力梯度、含水量、煤的变质程度等因素综合影响^[2]。在进行深部煤层开采的过程中,由于煤层赋存条件的复杂性,温度较高且常常发生变化,所以研究温度对煤层瓦斯吸附解吸特性的影响显得尤为重要^[3]。

到目前为止,国内外学者已经对煤层瓦斯吸附

收稿日期:2018-07-12;2018-09-02 修订

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51604220);
中国博士后科学基金面上项目(2017M610643)

作者简介:严敏(1983—),女,四川南充人,博士,讲师,硕士研究生导师,主要从事矿井瓦斯灾害防治技术及煤层瓦斯吸附解吸规律方面的研究工作。E-mail:minyan_1230@xust.edu.cn。

解吸过程进行了大量的实验研究,如 Nodzeński A^[4]研究了不同变质程度煤体瓦斯吸附过程的等量吸附热变化,在相同条件下随着煤样的变质程度升高,等量吸附热随之增大,表明 C 分子与 CH₄ 分子间作用力的大小随着变质程度的加深而增强。CHEN F 等^[5]利用吸附热力学函数研究了 CH₄ 等温吸附过程中的热效应,计算了瓦斯吸附焓、自由能、熵变等热力学参数,分析了 CH₄ 吸附热力学特性。

马东民^[6]、何满潮^[7]等研究表明,温度是影响煤层气体解吸量主要因素之一。环境温度越高,煤体释放吸附气体量越多,温度降低抑制了解吸作用。康博^[8]研究发现低温环境下,温度对瓦斯解吸量影响显著,温度越低,解吸量越小。王兆丰等^[9]研究得出:吸附常数 a 、压力常数 b 值随温度降低而迅速增大。

Guo W 等^[10]研究发现页岩的吸附能力随着温度的升高而降低。页岩的吸附曲线和解吸曲线不一致,解吸曲线滞后的热力学原因是页岩吸附过程的等量热量大于解吸过程的等量热量。Buzek F 等^[11]通过开展程序升温脱附实验发现煤层气中 CH₄ 与 CO₂ 解吸最大强度是在 50 ~ 80 ℃。聂百胜等^[12]通过研究煤体 CH₄ 扩散系数发现,在温度范围为 20 ~ 40 ℃ 时,温度越高,初始有效扩散系数和扩散动力学参数也越大。

笔者通过模拟深部煤层温度,来研究在高温环境下对煤层瓦斯的解吸规律,即温度变化对瓦斯吸附解吸量、解吸率、吸附热、有效扩散系数、扩散活化能等参数的影响,为深部煤层开采提供理论基础。

1 瓦斯吸附—解吸实验

为得到不同温度条件下的煤体瓦斯吸附解吸量,实验采用 PCTPro 高压气体吸附仪来测定煤样的解吸性能,实验仪器系统如图 1 所示。实验过程参考 GB/T 19560—2004《煤的高压容量法等温吸附实验方法》。

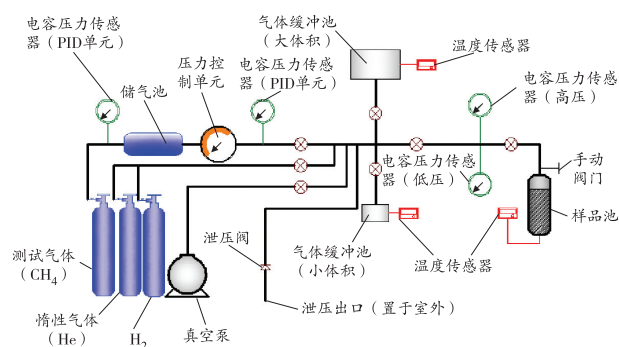


图 1 PCTPro 实验系统示意图

实验系统工作原理:将已知压力及体积的样品体系通过隔离阀门与同样已知压力及体积的蓄气体系相连,当打开隔离阀时,系统将自动建立一个新的平衡态,通过测量平衡态时的压力(p_f),计算测量实际气体压力(p'_f)与零吸附压力(p_c)、零解吸压力(p'_c)的差值得出气体的吸附量和解吸量。

实验选用新疆艾维尔沟矿区煤样,煤样在新暴露煤壁处采集,用密封罐将煤样密封。对煤样进行工业性分析后,用破碎机对原煤进行破碎,将粉碎后的煤样用标准筛筛选出粒径为 0.2 ~ 0.3 mm 的煤样。经工业分析可得:新疆艾维尔沟 1890 煤样的水分(M_{ad})、灰分(A_{ad})、挥发分(V_{daf})依次为 0.34%、11.62%、20.19%。

共设置 5 组不同的实验温度条件(313、323、333、343、353 K),研究温度对煤体瓦斯吸附解吸的影响。具体实验步骤如下:

1) 从制备好的煤样中,称取 10 g 左右煤样放置在干燥容器内。

2) 用真空干燥箱对煤样进行 80 ℃ 干燥处理 6 h,将干燥并冷却后的实验煤样装入高压瓦斯吸附罐内,计算出装入煤样罐中样品的质量,结合工业分析数据,去除煤样中水分和灰分的质量,得到干燥无灰基的质量。

3) 用真空泵对瓦斯吸附—解吸系统进行抽真空脱气。

4) 向系统中通入 He 气,进行体积标定,然后通过真空泵将系统中 He 气排出。

5) 设置实验温度 T 、实验压力 p 及实验压力梯度 Δp ,向系统内通入瓦斯(CH₄)气体,让煤样进行充分吸附,当吸附过程达到设定压力(8 MPa)时,开始进行瓦斯解吸实验。

6) 当解吸实验时间达到设置的压力 0.5 MPa 时,解吸过程结束,打开数据存储软件,进行实验结果输出。

7) 重复以上步骤 3) ~ 6),进行不同温度及不同压力条件下的瓦斯吸附—解吸实验。

2 实验结果与分析

2.1 瓦斯吸附量计算

1918 年,Langmuir^[13]推导出了单分子层吸附的状态方程,称为 Langmuir 单分子层吸附方程,该理论的基本假设是:①固体具有吸附能力是因为吸附剂表面的原子力场没有饱和,有剩余能力;②已吸附在吸附剂表面的分子,当其热运动的动能足以克服吸

附剂引力场的位垒时,又重新回到气相。换言之,被吸附的分子之间不相互影响,且表面均匀。Langmuir 模型的数学表达式为:

$$Q = abp / (1 + bp) \quad (1)$$

式中: Q 为压力等于 p 时的瓦斯吸附量, cm^3/g ; p 为瓦斯吸附压力, MPa ; a 为吸附常数,表示瓦斯极限吸附量, cm^3/g ; b 为压力常数, MPa^{-1} 。

为获得温度对煤体瓦斯吸附特性的影响,进行了不同温度条件下的瓦斯吸附解吸实验,通过对实验结果进行整理,可以得到吸附过程的瓦斯吸附量 Q 在不同温度条件下随平衡压力的变化关系,并运用 Langmuir 经验公式进行拟合,如图 2 所示。

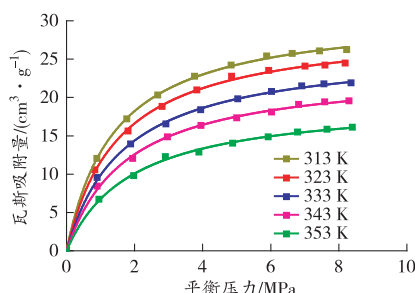


图 2 不同温度条件下瓦斯吸附量随平衡压力变化关系

从图 2 可以看出,在吸附压力一定的条件下,随着吸附温度的升高,瓦斯吸附量逐渐减小;在相同温度下,随着瓦斯压力的增加,瓦斯吸附量也逐渐增加,但增加的幅度逐渐减小,慢慢趋于平衡,即吸附过程的瓦斯吸附与解吸达到动态平衡。

在瓦斯吸附初期,较低压力作用下,煤体表面剩余力场很大,煤体与 CH_4 分子间吸引力占绝对优势, CH_4 分子较容易吸附到煤体表面,且不易从其表面脱附,在逐渐升温的情况下,瓦斯分子开始慢慢解吸;在吸附中期,煤体表面剩余力场逐渐减小,煤与 CH_4 分子间排斥力逐渐增强,煤体表面对 CH_4 分子的吸附能力相对减弱;随着吸附压力的升高,吸附后期 CH_4 分子与煤体表面的吸附能力减弱,且 CH_4 分子间排斥力占绝对优势^[14],所以在相同温度下,压力越大,瓦斯吸附量差值逐渐减小。

2.2 瓦斯等量吸附热值分析

煤体瓦斯等量吸附热,是指一定量的 CH_4 气体分子由游离态转变为煤基质表面的吸附态后释放出来的热量,可用来表征煤体瓦斯吸附作用的强弱。煤样瓦斯的吸附热 ΔH 是吸附过程中产生的吸附热量值,通常由 Clausius-Clapeyron 方程计算:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2)$$

式中: p 为瓦斯吸附压力, MPa ; T 为吸附实验温度, K ;

R 为理想气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; ΔH 为瓦斯等量吸附热, J/mol 。

对式(2)积分得:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (3)$$

式中 C 为常数。

由式(3)可知,在温度恒定的情况下, ΔH 与 $\ln p$ 呈负相关关系,据此,作出等量吸附量(V)条件下的 $\ln p$ 对应的 $1/T$ 等量吸附线,如图 3 所示。

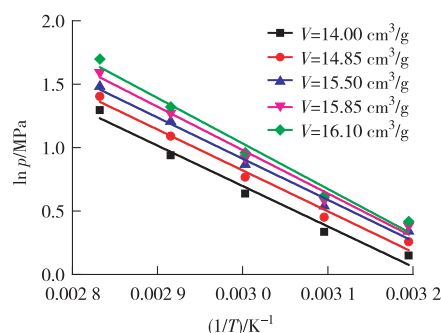


图 3 吸附压力随温度变化关系

从图 3 可以看出,在吸附量相同的情况下,温度越高,与之对应的平衡压力越大,且压力的对数 $\ln p$ 与温度的倒数 $1/T$ 呈负线性相关关系。根据图 3 的吸附线斜率结合式(3),可以求出在等量吸附过程中的吸附热 ΔH ,结果见表 1。

表 1 瓦斯等量吸附热值

瓦斯等量吸附量 $V/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附线 斜率 l	拟合度 R^2	瓦斯等量吸附热 $\Delta H/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
14.00	-3 184.56	0.98	-26.48
14.85	-3 222.27	0.98	-26.80
15.50	-3 248.56	0.99	-27.01
15.85	-3 418.11	0.98	-28.42
16.10	-3 584.08	0.98	-29.80

由表 1 可知,在实验压力范围内,结合瓦斯等量吸附线,利用式(3)计算出的煤体瓦斯等量吸附热值为 $-26.48 \sim -29.80 \text{ kJ}/\text{mol}$,均为负值,表明煤体吸附瓦斯是一个放热过程,且其吸附热值随吸附量的增加而增加。

2.3 瓦斯扩散系数及参数分析

CH_4 气体在煤层中的运动过程是一个十分复杂的过程,一般认为 CH_4 在煤层中的扩散和流动可以由菲克扩散定律和达西渗流定律并行描述。菲克扩散主要发生在煤体微、小孔隙中,而达西渗流主要发生在中、大孔隙中^[15]。

为求解扩散方程,通常假设煤粒为各向同性均

质球形颗粒, THIMONS E D^[15]、NI W M^[16]通过计算得到了菲克扩散方程的解析解:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} \exp\left(-\frac{D_F t^2 \pi^2}{r_0^2}\right) \quad (4)$$

式中: Q_t 为 t 时刻煤粒瓦斯扩散量, cm^3/g ; Q_∞ 为 $t \rightarrow \infty$ 时的煤粒瓦斯扩散量, cm^3/g ; r_0 为煤粒半径, mm ; Q_t/Q_∞ 又可以理解为解吸率; D_F 为菲克扩散系数。

当时间 t 取值较小时, 式(4)可以简化为:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{6}{r_0} (Dt/\pi)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

进一步简化为:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = k\sqrt{t} \quad (6)$$

式(6)中, 系数 $k = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D}}{r_0}$, 则:

$$D = \frac{k^2 r_0^2 \pi}{36} \quad (7)$$

因此, 当 t 较小时, 对实验得到的 $\frac{Q_t}{Q_\infty}$ 和 $\sqrt{t}$ 作图即可以得到扩散系数 D , 通常称之为初始有效扩散系数, $\frac{\sqrt{D}}{r_0}$ 称为动力学扩散参数。

瓦斯极限解吸量 Q_∞ 可用式(8)进行计算^[17]:

$$Q_\infty = \left(\frac{abp_1}{1+bp_1} - \frac{abp_0}{1+bp_0} \right) \left(\frac{1}{1+0.31M_{\text{ad}}} \right) (1-A_{\text{ad}}-M_{\text{ad}}) \quad (8)$$

式中: p_1 为解吸平衡压力, MPa ; p_0 为实验室大气压力, 取 0.1 MPa 。

通过对煤样进行不同温度条件下的瓦斯解吸实验, 得到不同温度条件下煤体瓦斯解吸的特性, 结合公式(8), 计算得到瓦斯极限解吸量 Q_∞ ; 结合解吸实验前 10 min 内实时瓦斯解吸量, 计算出系数 k 。计算结果见图4。

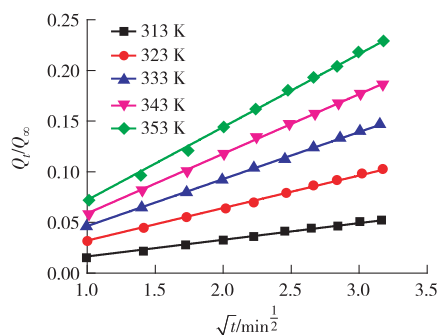


图4 不同温度条件下瓦斯解吸率随时间(前10 min内)的变化关系

根据式(7)扩散系数 D 与系数 k 的关系, 可以

得出不同温度下初始有效扩散系数 D 及动力学扩散参数, 结果见表2。

表2 扩散系数与反应温度之间的关系

温度 T/K	系数 k	初始有效扩散 系数 D	动力学扩散 参数 $\frac{\sqrt{D}}{r_0}$	拟合度 R^2
313	0.016	1.032	4.725	0.993
323	0.032	4.129	9.451	0.998
333	0.046	8.531	13.585	0.999
343	0.059	14.035	17.425	0.999
353	0.072	20.901	21.264	0.998

从图4和表2可以看出, 相同时间内, 随着解吸温度的升高, 瓦斯解吸率从 0.052 增加到 0.229 ; 初始有效扩散系数从 1.032 增加到 20.901 , 其增加幅度明显; 动力学扩散参数从 4.725 增加到 21.264 ; 拟合度均在 0.990 以上。由此可见, 温度变化对瓦斯解吸动力学影响程度较大。究其原因, 温度升高, CH_4 分子动能增大, 获得高于吸附势能的几率增大, 被吸附的几率降低, 解吸率增大, 扩散能量增强。

2.4 瓦斯扩散过程活化能分析

通常, 在计算活化能时常采用阿伦尼乌斯公式表示, 该公式是表示反应速率常数随温度变化关系的经验公式。其一般形式表示为:

$$\mu = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (9)$$

式中: μ 为反应速率常数; A 为指前因子; E_a 为活化能, 一般视为与温度无关的常数, kJ/mol ; R 为摩尔气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; T 为实验温度, K 。

阿伦尼乌斯经验公式的前提假设认为, 活化能被视为与温度无关的常数, 在一定温度范围内与实验结果相符, 但是如果温度范围较大, 阿伦尼乌斯经验公式就不再适用。由于本实验温度范围较大, 阿伦尼乌斯公式会产生较大误差, 所以利用阿伦尼乌斯修正式计算瓦斯解吸初期扩散活化能 E_a 。

阿伦尼乌斯修正式是在阿伦尼乌斯公式的基础上进行修正的, 适合用来计算温度范围较大的反应的活化能, 其表达式如下:

$$\ln \frac{D^{\frac{1}{2}}}{r_0} = \left[-\left(\frac{E_a}{RT} \right)^\beta \right] + C_1 \quad (10)$$

式中: E_a 为反应活化能, J/mol ; β 为无量纲指数。

通过对动力学扩散参数求其指数值, 并将其与温度作图拟合, 得到修正公式中活化能 E_a 、无量纲指数 β 及相关参数 C_1 值, 具体拟合结果见图5。

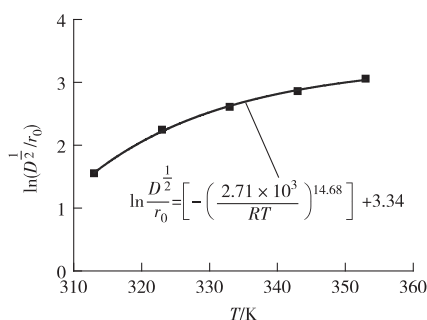


图5 扩散活化能求解图

从图5可以看出,阿伦尼乌斯修正式中因变量 $\ln\left(\frac{D^{\frac{1}{2}}}{r_0}\right)$ 随自变量 T 的升高而增大,通过利用阿伦尼乌斯修正式对其进行拟合,计算出瓦斯气体在该实验煤样中扩散所需要的扩散活化能为 2.71 kJ/mol。

3 结论

1)通过理论分析得到煤样瓦斯吸附量、吸附热、初始有效扩散系数、动力学扩散参数、扩散活化能的计算方法,结合具体实验数据,研究温度效应对瓦斯吸附量、吸附热的影响关系,结合解吸实验前 10 min 的数据,计算出扩散系数、动力学扩散参数及扩散活化能的大小。

2)通过进行不同温度条件下的吸附实验,得到瓦斯吸附量与温度呈负相关关系,且实验温度越高,相邻温度下的瓦斯吸附量差值越大;结合 Clausius-Clapeyron 方程,计算出瓦斯等量吸附热值为 -26.48 ~ -29.80 kJ/mol,均为负值,表明煤体吸附瓦斯是一个放热过程,其热量与吸附量呈正相关关系。

3)不同温度对扩散系数、动力学扩散参数的影响实验结果表明,温度越高,初始有效扩散系数及动力学扩散参数越大。

4)通过阿伦尼乌斯修正式,计算了在温度范围较大的情况下,CH₄ 解吸扩散所需的活化能,通过对实验数据进行处理,将动力学扩散参数的对数 $\ln\left(\frac{D^{\frac{1}{2}}}{r_0}\right)$ 与温度 T 作图并拟合,得到实验煤样瓦斯解吸扩散活化能为 2.71 kJ/mol。

参考文献:

[1] 姜永东,阳兴洋,刘元雪,等. 不同温度条件下煤中甲烷解吸特性的实验研究[J]. 矿业安全与环保, 2012, 39(2):6-8.

[2] 林海飞,蔚文斌,李树刚,等. 低阶煤孔隙结构对瓦斯吸附特性影响的试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(6):127-133.

[3] 李晓疆,蔚文斌,贾永勇,等. 不同粒径下煤样瓦斯吸附热力学特性影响实验研究[J]. 矿业安全与环保, 2017, 44(6):25-30.

[4] NODZENSKI A. Sorption and desorption of gases (CH₄, CO₂) on hard coal and active carbon at elevated pressures [J]. Fuel, 1998, 77(11):1243-1246.

[5] CHEN F, ZHOU C, LI G, et al. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301 [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9(S1):665-669.

[6] 曾社教,马东民,王鹏刚. 温度变化对煤层气解吸效果的影响[J]. 西安科技大学学报, 2009, 29(4):449-453.

[7] 何满潮,王春光,李德建,等. 单轴应力-温度作用下煤中吸附瓦斯解吸特征[J]. 岩石力学与工程学报, 2010, 29(5):865-872.

[8] 康博. 低温环境煤的瓦斯解吸特性研究[D]. 焦作:河南理工大学, 2013.

[9] 王兆丰,康博,岳高伟,等. 低温环境无烟煤瓦斯解吸特性研究[J]. 河南理工大学学报, 2014, 33(6):705-709.

[10] GUO W, XIONG W, GAO S, et al. Impact of temperature on the isothermal adsorption/desorption of shale gas [J]. Petroleum Exploration & Development, 2013, 40(4):514-519.

[11] BUZEK F, LLENICKOVA Z. Temperature programmed desorption of coal gases - Chemical and carbon isotope composition[J]. Fuel, 2010, 89(7):1514-1524.

[12] 聂百胜,杨涛,李祥春,等. 煤粒瓦斯解吸扩规律实验[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(6):975-981.

[13] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. [J]. Journal of Chemical Physics, 1918, 40(12):1361-1403.

[14] 刘小磊,吴财芳,夏太平. 高压下页岩吸附特性及吸附异常原因分析[J]. 中国矿业, 2014, 23(12):124-127.

[15] THIMONS E D, KISSELL F N. Diffusion of methane through coal[J]. Fuel, 1973, 52(4):274-280.

[16] NI W M. The mathematics of diffusion [J]. Oxford University, 2011, 7(10):1-10.

[17] LU S, CHENG Y, QIN L, et al. Gas desorption characteristics of the high-rank intact coal and fractured coal[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2015, 25(5):819-825.

(责任编辑:陈玉涛)