周动,冯增朝,赵东,等. 煤表面非均匀势阱吸附甲烷特性数值模拟[J]. 煤炭学报,2016,41(8):1968-1975. doi:10.13225/j. cnki. jccs. 2015.1812

Zhou Dong, Feng Zengchao, Zhao Dong, et al. Numerical simulation on the methane adsorption characteristics of coal with non-uniform potential well[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(8): 1968-1975. doi:10.13225/j. cnki.jccs. 2015. 1812

煤表面非均匀势阱吸附甲烷特性数值模拟

周 动1,冯增朝1,赵 东2,蔡婷婷1,王 辰1

(1.太原理工大学 原位改性采矿教育部重点实验室,山西 太原 030024;2.太原理工大学 矿业工程学院,山西 太原 030024)

摘 要:利用蒙特卡洛方法建立了煤与甲烷吸附动力学的数值模型,并对两种非均匀势阱煤样模型 的吸附甲烷过程进行计算,分析其在不同温度与吸附压力下吸附甲烷特性以及吸附热的变化规律。 研究表明:非均匀势阱煤样模型等温吸附过程与理想朗格缪尔曲线有明显不同,等压吸附过程可利 用负指数规律精确描述。煤样模型势阱深度分布的非均匀特征对煤与甲烷吸附热,以及吸附量对 于温度和压力的敏感性均有一定影响。通过对不同吸附压力下吸附速率参数b的拟合计算,推导 出非均匀势阱等温吸附方程,物理实验验证表明该方程对真实煤样吸附解吸甲烷过程的描述比理 想朗格缪尔方程更加精确。

Numerical simulation on the methane adsorption characteristics of coal with non-uniform potential well

ZHOU Dong¹, FENG Zeng-chao¹, ZHAO Dong², CAI Ting-ting¹, WANG Chen¹

(1. Key Laboratory of Insitu Property Improving under Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The kinetics numerical model of methane adsorption in coal was established based on Monte Carlo method, the methane adsorption processes of two kinds of coal models with non-uniform adsorption potential well were calculated, and the methane adsorption characteristics and the variation of adsorption heat under different temperatures and adsorption pressures were analyzed. Results show that the isothermal adsorption processes of coal sample models with non-uniform potential well are different from ideal Langmuir curves, and the isobaric adsorption processes can be accurately described by negative exponential decay law. The non-uniform distribution characteristics of potential well of coal sample models have effect on the variation of adsorption pressure rate b under different adsorption pressures, the isotherm adsorption pressure. By curve fitting on adsorption pressure rate b under different adsorption pressures, the isotherm adsorption equation of non-uniform well is derived. From the physical experiment, it is verified that the isotherm adsorption equation of non-uniform well can provide more accurate description on the processes of methane adsorption in coal than the ideal Langmuir equation.

Key words: adsorption potential well; non-uniform; adsorption pressure; temperature; adsorption heat

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21373146,51304142);山西省研究生优秀创新基金资助项目(20150016)

作者简介:周 动(1990—),男,山西忻州人,博士研究生。E-mail:zd407863794@126.com。通讯作者:冯增朝(1971—),男,陕西蒲城人,教授,博士生导师,博士。E-mail:zc-feng@163.com

煤与甲烷吸附为物理吸附,是甲烷分子在与煤孔 隙表面发生碰撞并滞留的物理现象^[1-2],在吸附过程 中,还伴随有吸附热放出^[3]。吸附体系的温度、压力 与吸附量是吸附现象的基本参数, 朗格缪尔方程在假 定煤表面吸附势阱均匀且单层吸附的条件下,确立了 等温吸附过程中甲烷吸附量,吸附压力,以及煤体参 数之间的数学关系,成为目前吸附解吸理论的基 础^[4-6]。然而,大量研究表明,实际的煤与甲烷吸附 解吸过程并不能与该方程完全相符;在恒温条件下不 断提高吸附压力时,煤孔隙表面仍存在巨大的裸露面 积[7-8],而在常规的实验条件下通过降低吸附压力进 行恒温解吸实验时,也有一部分吸附态甲烷残留在煤 体内部无法解吸出来[9-10];马东民等[11]指出煤层气 等温解吸过程略微滞后于吸附过程,并引入匮乏压力 下的残余吸附量对朗格缪尔方程进行修正,但未能对 其原因解释。此外,已有研究发现,不同的吸附条件 及覆盖率所对应的吸附热也有所差异[12-14]。

煤是具有复杂内部结构的天然多孔介质,降文 萍、刘志祥等^[3,15]研究表明,由于煤孔隙表面不同含 氧官能团与侧链,以及孔隙表面形态的分形特征等多 种原因,煤表面吸附势阱具有明显的非均匀性,这可 能是导致众多实验中煤吸附甲烷现象与朗格缪尔方 程无法相符的重要原因。因此,本文将利用蒙特卡洛 方法建立煤与甲烷吸附动力学模型,并对煤孔隙表面 非均匀势阱吸附甲烷特性以及吸附热变化进行数值 模拟研究。

1 煤与甲烷吸附动力学过程

煤吸附甲烷为物理吸附,其研究对象为煤与甲烷 分子。根据统计热力学,在热平衡条件下,甲烷分子 做无规则热运动,且通过分子相互碰撞来传递能量, 每个分子瞬态的能量是不可测定的,而体系中的甲烷 分子能量服从玻尔兹曼分布^[16-18]。煤属于有机大分 子结构,在其三维交联网络的分子结构中,芳香核周 边存在大量不同种类的基团^[1],使得煤孔隙表面具 有非均匀不饱和力场,并对甲烷分子具有吸附能力, 吸附能力大小本质上是由煤表面基团与甲烷分子之 间的范德华力决定的^[6]。

根据基于吸附动力学的煤与甲烷朗格缪尔吸附 模型^[16],假定煤孔隙表面附近甲烷分子只做单分子 吸附,如图1所示,在吸附甲烷过程中,可认为煤表面 存在大量具有一定势阱深度的吸附位,且每个吸附位 最多只吸附一个甲烷分子。煤表面的吸附动力学过 程为"碰撞-吸附",即煤表面附近自由甲烷分子与吸 附位发生碰撞,如果发生碰撞的分子具备脱离势阱逸 向空间的能量,则发生解吸,反之则发生吸附。根据 吸附动力学对朗格缪尔模型吸附过程的描述,可得到 理想朗格缪尔模型的等温吸附方程:

$$N_{a} = a\theta = \frac{abp}{1+bp} \tag{1}$$

式中,N_a为煤中吸附态甲烷分子数;a为煤孔隙表面 吸附位总数,其不随温度、吸附压力等吸附解吸条件 变化而改变;θ为甲烷分子在煤孔隙表面吸附位的覆 盖率;p为等温吸附解吸过程中的吸附压力;b为与甲 烷分子吸附解吸速率相关的参数,其表达式^[16-17]为

$$b = b_{\rm m} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{2}$$

式中, b_m 为比例常数;k 为玻尔兹曼常数;T 为吸附体 系温度,K;exp($-\varepsilon/kT$) 为吸附速率参数b 的玻尔兹 曼因子; ε 为吸附态甲烷分子脱离煤表面逸向空间所 需的最低能量,kJ/mol,即甲烷分子所占据吸附位的 势阱深度(游离空间势阱深度为0);吸附过程中甲烷 分子在吸附势阱中势能的变化以热量形式放出,因 此- ε 为煤与甲烷分子吸附热值。





Fig. 1 Distribution of adsorption potential wells on coal surface

对于理想的朗格缪尔等温吸附模型,在吸附过程 中,煤表面势阱深度均匀分布,吸附热在不同吸附阶 段为恒定值,因此吸附速率参数 b 为常数。在实际的 煤体中,由于孔隙结构与煤分子组成的复杂性,煤孔 隙表面吸附位的势阱深度具有显著的非均匀性。经 查证,煤孔隙表面势阱深度分布规律目前尚未有人测 定,但仍可以依据大量吸附现象对其进行推断:降文 萍等^[12]通过分子模拟得到甲烷吸附热在4~8 kJ/mol, 平均吸附热实验测定值在0~30 kJ/mol^[19-21],室 温(30℃)下甲烷分子平均动能仅为3.78 kJ/mol,而已 有实验表明煤中甲烷吸附量对0~270℃范围内温度 变化具有较高的敏感性^[9,22],这表明,煤孔隙表面既存 在一部分远高于甲烷分子能量的深吸附势阱,又存在 大量与甲烷分子能量相当的浅势阱。基于以上认识, 本文将对煤吸附甲烷动力学过程进行数值模拟。

报

2 煤与甲烷吸附蒙特卡罗模拟

蒙特卡罗模拟方法通过生成服从某一概率分布 的随机变量来模拟物理过程,并用统计方法估计模型 的数字特征,从而得到实际问题的数值解。G.A.伯 德等^[23]利用此方法追踪大量模拟分子的运动、碰撞 及其与壁面的相互作用,以模拟真实气体的流动,取 得巨大成功。笔者则利用此方法对煤与甲烷吸附动 力学过程进行数值模拟。

2.1 煤样与甲烷数值模型建立

依据煤与甲烷吸附动力学模型,利用蒙特卡洛数 值模拟方法,对煤样与甲烷吸附的数值模型进行如下 表述:

(1)甲烷分子在煤孔隙表面的吸附为单分子层 吸附,煤样模型的吸附位总数为200×200。

(2) 假定吸附位个数随吸附势阱深度增加而减小,分别建立两种不同分布规律的煤样数值模型:模型A 势阱深度与吸附位个数服从如下负指数分布函数:

$$\varphi(\varepsilon) = A \exp(-B\varepsilon) \tag{3}$$

其中, ε 为势阱深度,kJ/mol; $\varphi(\varepsilon)$ 为该势阱深度下的 统计分布密度;A,B 均为非均匀分布参数,此处 A 取 0.098 2, B 取 0.134,获得煤样势阱深度处 于0.115 2~50 524 kJ/mol,其势阱平均深度为 7.113 kJ/mol,方差为 7.033 (kJ/mol)²。煤样模型 B势阱深度与吸附位个数服从如下线性分布函数:

$$\varphi(\varepsilon) = -A\varepsilon + B \tag{4}$$

此处 A 取-0.003 1, B 取 0.069 5, 获得煤样势阱深度 处于 0.115 2 ~ 50 524 kJ/mol, 其势阱平均深度为 7.402 kJ/mol, 方差为 5.237(kJ/mol)²。势阱深度分 布方差的大小即反映了势阱分布的非均匀性, 方差越 大, 非均匀性越强。由此获得的两种煤样数值模型与 真实煤体具有较高一致性。

(3) 在吸附体系达到热力学平衡状态时, 甲烷分 子能量服从玻尔兹曼分布, 即

$$\frac{N_{\varepsilon > \varepsilon_0}}{N} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \tag{5}$$

其中,N 为甲烷气体分子总数; $N_{e>e_0}$ 为能量值大于 ϵ_0 的甲烷分子数。以 273 K 为例,甲烷分子能量处于 0.037 5 ~ 17.394 0 kJ/mol,平均分子能量为 3.78 kJ/mol。两种煤样势阱深度与不同温度下甲烷 分子能量分布如图 2 所示。

(4) 在吸附过程中,甲烷吸附压力的微观度量为 甲烷分子与煤孔隙表面吸附位的碰撞速率,数值计算 时,假定1 MPa吸附压力下,单位时间内甲烷分子与 煤样模型表面吸附位的碰撞总次数为1000次。





2.2 煤与甲烷吸附过程数值模拟

煤与甲烷吸附试验数值模拟通过基于 Matlab 编写的程序实现,数值模拟试验方案设定见表1。在对 煤与甲烷吸附动力学过程数值模拟时,首先依据2.1 节中基本假设建立两种煤样与甲烷粒子源的数值模 型;然后依据吸附动力学进行不同条件下甲烷吸附解 吸动态过程的数值模拟,即对煤孔隙表面每个吸附位 的吸附状态依次进行 *i* 次重复计算;并记录每次动态 吸附解吸循环后的吸附量 *n*_i,直到连续两次吸附解吸 循环之间,满足式(6)关系,则视为吸附平衡。

$$\frac{|n_i - n_{i-1}|}{n_{i-1}} < \mu \qquad (i > 1) \tag{6}$$

其中, μ为平衡状态吸附量容许误差, 此处取 0.1%。 此时即可对煤与甲烷吸附平衡状态的吸附量(覆盖 率)与吸附热进行统计。

表 1 数值模拟试验方案设定 Table 1 Setting of numerical simulation test scheme

0	
煤样模型编号	А,В
温度/K	273 ,303 ,333 ,363 ,393 ,423 ,453 ,483
吸附压力/MPa	0. 1, 0. 25, 0. 5, 1, 2, 4, 8, 16, 32

3 非均匀势阱吸附特征

3.1 非均匀势阱的等温吸附特征

煤样模型 A,B 在不同温度下的等温吸附曲线如 图 3 所示。等温吸附过程中,煤样模型 A,B 吸附势 阱覆盖率均随吸附压力升高呈现出类似朗格缪尔曲 线的规律,即随着吸附压力升高,煤表面吸附势阱覆 盖率增大,且增大趋势逐渐减缓;在相同吸附压力下, 温度越高,覆盖率越低。

为了对非均匀吸附势阱模型等温吸附曲线与理 想朗格缪尔曲线比较,现建立势阱深度为7 kJ/mol 的理想朗格缪尔煤样模型,并计算其在0℃时不同吸







model A and B with different temperatures

附压力下的覆盖率,得到理想朗格缪尔等温吸附线。 如图4所示,对比同温度下非均匀煤样模型A,B与 理想朗格缪尔等温吸附曲线可知:在低吸附压力下, 非均匀势阱煤样模型(煤样模型A,B)覆盖率随吸附 压力升高而增加的速度大于理想朗格缪尔模型,这表 明在较低吸附压力下,非均匀势阱煤样模型中发生吸 附的势阱深度远大于甲烷分子能量,吸附极易发生, 且吸附态甲烷分子被紧缚在深势阱中,不易解吸;随 吸附压力升高,非均匀势阱煤样模型覆盖率升高,发 生吸附的势阱深度明显降低,解吸更易发生,使得覆 盖率随吸附压力升高而增大的速度低于理想朗格缪 尔模型。





依据朗格缪尔方程(式(1))对不同温度下煤样 模型 A,B等温吸附过程的拟合结果见表 2。可以看 出,煤样模型 B 对朗格缪尔方程拟合相关系数均高 于煤样模型 A。这表明,非均匀势阱煤样模型等温吸 附规律与其势阱深度的分布有关,煤样模型 B 的吸 附势阱非均匀性弱于煤样模型 A,因此其等温吸附曲 线也比煤样模型 A 更接近理想朗格缪尔曲线。等温 吸附过程中,煤样模型 A,B 的吸附热变化如图 5 所 示,煤与甲烷吸附热随吸附压力升高先迅速降低,后 趋于平缓,由于煤样模型 A 吸附势阱分布非均匀性 更强,其吸附热在升压初期下降速度更快。 表 2 非均匀吸附势阱煤体等温吸附曲线朗格缪尔方程拟合

 Table 2
 Fitting of Langmuir equation of the isothermal adsorption curve of coal with non-uniform

adsorption potential wells

	-	1	
煤样模型编号	温度/K	拟合方程	相关系数 R ²
	273	$\theta = \frac{0.513\ 7 \times 3.475\ 3p}{1+3.475\ 3p}$	0.9537
А	363	$\theta = \frac{0.423\ 6 \times 2.476\ 5p}{1+2.476\ 5p}$	0.9577
	453	$\theta = \frac{0.363\ 6 \times 1.720\ 5p}{1+1.720\ 5p}$	0.9726
	273	$\theta = \frac{0.773 \ 4 \times 0.801 \ 7p}{1 + 0.81 \ 7p}$	0. 999 8
В	363	$\theta = \frac{0.715 \ 8 \times 0.581 \ 4p}{1 + 0.581 \ 4p}$	0.9995
	453	$\theta \!=\! \frac{0.592\ 6{\times}0.496\ 4p}{1{+}0.496\ 4p}$	0.9997
朗格缪尔模型	273	$\theta = \frac{0.992\ 6 \times 0.378\ 7p}{1+0.378\ 7p}$	1.000 0





Fig. 5 Variation of adsorption heat of coal sample models in isothermal adsorption processes

3.2 非均匀吸附势阱等压吸附特征

如图 6 所示,在不同恒定吸附压力下,煤样模型 A,B 的覆盖率均随温度升高而降低,且降低趋势渐 缓。这是由于温度升高会使得甲烷分子能量平均值 增大,导致煤表面一部分较浅的势阱无法发生吸附。





Fig. 6 Isobaric adsorption curves of coal sample models under different adsorption pressures

报

为了探究势阱分布非均匀性对煤体等压吸附甲 烷的影响,现对理想朗格缪尔模型(势阱深度为 7kJ/mol)在1MPa吸附压力时覆盖率随温度的变化 进行数值计算。如图7所示,对非均匀势阱煤样模型 A,B与理想朗格缪尔模型等压吸附曲线对比得知: 在相同吸附压力下升高温度时,理想朗格缪尔模型覆 盖率下降量最明显,煤样模型B覆盖率下降量次之, 煤样模型A覆盖率下降量最小。这表明在相同吸附 压力下,温度对覆盖率的影响与煤样模型吸附势阱分 布非均匀性有关,吸附势阱非均匀性越强,温度对覆 盖率影响越小。等压吸附过程中,煤样模型A,B吸 附热随温度变化如图8所示,温度升高时,煤与甲烷 吸附热增大,且增大趋势渐缓。在等压条件下,温度 主要通过影响甲烷分子能量的分布来改变煤孔隙表 面不同深度势阱的覆盖率,从而对吸附热产生影响。



图 7 1 MPa 条件下不同煤样模型等温吸附曲线对比 Fig. 7 Isothermal adsorption curves of different coal samples under 1 MPa



图 8 不同吸附压力下煤样模型 A 与 B 吸附热变化

Fig. 8 Variation of adsorption heat of coal sample models under different adsorption pressures

众多学者对煤与甲烷等压吸附过程实验研究均 发现,煤中甲烷吸附量随温度升高而降低,然而对此 现象的精确描述方法目前尚无定论。赵东等^[9]利用 太原理工大学研发的"高温高压煤体试验台"研究了 30~270℃范围内,贫煤等压吸附甲烷的特征变化, 认为煤与甲烷吸附量随温度升高呈负指数衰减;钟玲 文^[7]对平衡水分处理的 HJH-8 煤样与 YQ-15 煤样 分别在 25~50℃条件下进行等压吸附实验,发现吸 附过程中温度与含气量呈线性负相关。现基于已有 研究,对非均匀煤样模型 A,B 等压吸附时覆盖率随 温度的变化(图6)分别进行线性拟合与负指数拟合 并比较。表 3 中,两种煤样模型在不同吸附压力下, 负指数拟合相关系数均达到了 0.995 以上,高于线性 拟合相关系数,这表明,利用负指数衰减规律描述温 度对煤与甲烷吸附量(覆盖率)的影响更加精确。

表 3 煤与甲烷等压吸附过程的曲线拟合 Table 3 Curve fitting of methane isobaric adsorption in coal

		8		1		
煤样模型编号	吸附压力/MPa	线性拟合	相关系数 R ²	负指数拟合	相关系数 R ²	
	0. 1	$\theta = -0.041 \ 3T + 32.982$	0.967 3	$\theta = 50.676 \exp(-0.005 T)$	0.995 8	
А	1	$\theta = -0.078 \ 2T + 54.322$	0.9854	$\theta = 80.193 \exp(-0.003 T)$	0.9991	
	8	$\theta = -0.075 \ 8T + 76.476$	0.995 8	$\theta = 86.633 \exp(-0.002T)$	0.9991	
	0. 1	$\theta = -0.015\ 7T + 9.870\ 3$	0.980 9	$\theta = 17.494 \exp(-0.004T)$	0.996 1	
В	1	$\theta = -0.085 \ 3T + 57.471$	0.989 1	$\theta = 89.409 \exp(-0.003 T)$	0.9997	
	8	$\theta = -0.071 \ 0T + 83.110$	0.998 4	$\theta = 90.39 \exp(-0.001 T)$	0.9996	

4 覆盖率对压力与温度的敏感性

4.1 覆盖率对吸附压力的敏感性在

不同温度下,吸附压力从 0.1 MPa 分别升高到 2,8,32 MPa 时,两种非均匀势阱煤样模型覆盖率的 变化量计算结果如图 9 所示。可以看出,在吸附压 力改变量相同时,煤样模型 A,B 的覆盖率变化量随 温度升高而减小。这表明,随着温度升高,甲烷分

子平均动能增加,分子热运动加剧,温度成为影响 覆盖率的主要因素,导致覆盖率对吸附压力的敏感 性降低。

在吸附压力变化量相同时,煤样模型 A 覆盖率 随温度升高的变化量均小于煤样模型 B,这表明覆盖 率对吸附压力的敏感性与煤孔隙表面吸附势阱的分 布有关,势阱分布非均匀性越强,覆盖率对吸附压力 的敏感性越弱。



图 9 改变吸附压力时不同温度下覆盖率变化量



4.2 覆盖率对温度的敏感性

如在不同吸附压力下,温度从273 K分别升高到 333,423,483 K时,两种煤样模型覆盖率的变化量计 算结果如图 10 所示。在温度变化量相同的条件下, 吸附压力较低时,覆盖率变化量较小,随着吸附压力 增大,覆盖率变化量先迅速升高,达到峰值后缓慢下 降。这表明,在低压阶段,甲烷分子吸附在远大于其 分子能量的深吸附势阱中,覆盖率对温度变化的敏感 性较低;吸附压力增大后,发生吸附的平均势阱深度 减小,覆盖率对温度变化的敏感性增高;在更高吸附 压力下,甲烷分子与吸附位的碰撞速率增大,成为影 响覆盖率的主要因素,覆盖率对温度变化的敏感性又 逐渐减弱。在不同的吸附压力下,煤样模型覆盖率对 温度的敏感性还与煤表面吸附势阱的分布有关,煤样 模型 B 的势阱分布非均匀性较弱,因此在低压阶段 覆盖率对温度的敏感性强于煤样模型 A,高压阶段对 温度敏感性的下降也更加明显。





因此,非均匀势阱煤体吸附解吸甲烷时,吸附量 对吸附压力的敏感性随温度升高而降低,对温度的敏 感性随吸附压力升高先增大后减小;煤吸附势阱非均 匀性会使吸附量对温度和吸附压力的敏感性均降低。 在工业抽采煤层气过程中,对于不同势阱分布的煤 体,选用不同降压与注热抽采配合方式对于促进甲烷 高效解吸至关重要。

5 非均匀势阱等温吸附方程

5.1 非均匀势阱的等温吸附方程

由式(2)可知,在煤与甲烷等温吸附时,朗格缪 尔吸附动力学模型中吸附速率参数 b 的玻尔兹曼因 子 λ 为

$$\lambda = \exp(-\varepsilon/kT) \tag{7}$$

由于孔隙表面吸附势阱非均匀性, λ 随吸附压力 p 的变化而改变,从而引起 b 发生变化。依据煤样模 型 A,B 在不同温度与吸附压力下的吸附热- ε 数值 计算结果,根据式(7)对玻尔兹曼因子 λ 计算,得到 λ 与吸附压力的关系如图 11 所示。在等温吸附过程 中,玻尔兹曼因子 λ 随吸附压力 p 升高先降低,后趋 于平稳。对 b 值的曲线拟合见表 4。拟合结果表明, 吸附速率参数 b 与吸附压力 p 的关系为



图 11 波尔兹曼因子随吸附压力的变化

Fig. 11 Variation of Boltzmann factor λ with adso

rption pressures 表 4 煤与甲烷吸附速率 b 随吸附压力变化

 Table 4
 Change of adsorption rate b of methane in

coal with adsorption pressures

			-
煤样	温度/K	拟合公式	R^2
	273	$b = 460.55 b_m p^{-0.691}$	0.9948
А	363	$b = 168.07 b_m p^{-0.641}$	0.994 8
	453	$b = 84.398 b_m p^{-0.591}$	0.994 5
	273	$b = 145.32 b_m p^{-0.304}$	0.9559
В	363	$b = 54.668 b_m p^{-0.268}$	0.961 6
	453	$b = 28.007 b_m p^{-0.220}$	0.967 1

其中, c 与 n 为拟合参数, 其大小均与吸附势阱分布 和温度有关。相同温度下, 煤样模型 A 的 n 值小于 煤样模型 B, c 值大于煤样模型 B; 对于相同吸附势 阱的煤样模型, c 与 n 均随温度的升高而减小。将 式(8)代入式(1), 即得到非均匀吸附势阱等温吸附 方程为

$$N_{a} = \frac{ab_{a}p^{n}}{1 + b_{a}p^{n}} \qquad (0 < n < 1)$$
(9)

其中,b_a为非均匀势阱吸附速率参数,b_a=b_mc,其余 同上。利用非均匀吸附势阱等温吸附方程,可对真实 非均匀煤体吸附甲烷过程更加精确地描述。

5.2 非均匀势阱等温吸附方程实验验证

根据文献[24],马东民等采用 GB/T 19560—2004《煤的高压容量法等温吸附实验方法》规定的实验方法,利用 AST-2000 型大样量吸附/解吸仿真实验仪,分别对内蒙古 1 号 CYM 样,新疆六道湾 43 号 CYM 样,内蒙古 2 号 HM 样 3 种干燥煤样进行了 30 ℃条件下的恒温吸附/解吸实验,并对其实验过程

中的吸附量与吸附压力进行了测定,测定结果见表 5。为了对非均匀吸附势阱等温吸附方程(式(9))的 准确性进行验证,笔者对表5中等温吸附解吸过程分 别依据朗格缪尔方程与式(9)进行拟合并对比。见 表6,通过式(9)拟合的相关系数均在0.995以上,明 显高于朗格缪尔方程的拟合结果;且对于同一种煤 样,通过式(9)拟合所得吸附与解吸过程的拟合参数 *a*值更加接近,这也与实际情况更加相符。这表明, 非均匀吸附势阱等温吸附方程对真实煤样吸附解吸 过程的描述更加精确。对同一煤样的吸附与解吸过 程拟合结果比较可知,吸附过程中的*n*值明显高于解 吸过程,这可能是由于真实煤体中存在墨水瓶¹¹状 孔隙结构引起的。

表 5 不同干燥煤样恒温吸附解吸过程中吸附压力与吸附量^[23]

 Table 5
 Adsorption pressure and adsorption capacity of different drying coal samples in constant temperature^[23]

内蒙古1号 CYM 样			新疆六道弯 43 号 CYM 样				内蒙古2号HM样					
ų	及附	战附 解吸		吸附		角	解吸		吸附		解吸	
压力/	吸附量/	压力/	吸附量/	压力/	吸附量/	压力/	吸附量/	压力/	吸附量/	压力/	吸附量/	
MPa	$(m^3 \cdot t^{-1})$	MPa	$(m^3 \cdot t^{-1})$	MPa	$(m^3 \cdot t^{-1})$	MPa	$(m^3 \cdot t^{-1})$	MPa	$(m^3 \cdot t^{-1})$	MPa	$(m^3 \cdot t^{-1})$	
0.790	1.931 898	6.775	9.694758	0.685	3.927 817	6.790	16.198 600	0.955	0.681 245	8.815	7.127 433	
1.785	3. 509 311	5.755	9.409 727	1.655	6.730 482	5.785	15.606 000	1.910	1.273 403	7.905	7.120 050	
2.745	4.507 705	4.775	9.411 821	2.725	8.651 232	4. 795	14.900710	3.015	1.918 333	6.930	7.035 544	
3.735	5.473 576	3.780	9.073 250	3.725	10.522490	3.825	13.844 500	4.040	2.719 608	5.960	6.928 000	
4.685	6.257 376	2.765	8.535 548	4.815	11.907 200	2.845	12.403420	5.070	3.466 510	4.950	6.792 492	
5.705	6.828 071	1.785	7.962 895	5.890	12.757 120	1.875	10.734 120	6.015	4.019778	3.920	6.579 182	
6.700	7.616 624	1.095	7.172 246	6.880	14.145 180	1.175	9.248 962	6.990	5.036 294	2.895	6.263 527	
7.705	8.358 690	0.690	6.580729	7.865	15.598590	0.770	7.836 000	7.935	6.345 409	1.845	5.880 091	
8.715	9.212 863	0.450	6.183 840	8.725	16.699190	0.505	7.180 232	8.815	7.127 286	1.105	5.527 147	

表6 不同干燥煤样恒温吸附解吸过程曲线拟合

Fable 6	Curve fitting	of isothermal	adsorption and	l desorption o	of different	drying	coal samples
---------	---------------	---------------	----------------	----------------	--------------	--------	--------------

煤样编号	实验过程一	朗格缪尔拟合参数			非均匀吸附势阱等温吸附拟合参数			
		a	b	R^2	a	ba	n	R^2
内蒙古1号CYM样	吸附	12. 121 210	0. 236 457	0.9956	22. 321 43	0.114 666	0.80	0. 999 2
	解吸	9.606 148	3.552 901	0.934 4	20. 576 13	0. 529 989	0.28	0.9957
新疆六道湾 43 号 CYM 样	吸附	12. 121 210	0.581 395	0.986 8	66. 225 17	0.080 490	0.64	0.9992
	解吸	18.518 520	0.808 383	0.978 5	51.020 41	0.146 378	0.27	0.9965
内蒙古2号HM样	吸附	142.857 100	0.004 928	0.996 2	7.320 644	0.088 334	0. 79	0.9997
	解吸	7.342 144	2.526 902	0.9516	10.94092	0.979 636	0.30	0. 995 1

6 结 论

(1)煤与甲烷等温吸附过程中,在低吸附压力阶段,非均匀势阱煤样模型覆盖率随吸附压力升高增加 速度大于理想朗格缪尔模型,在高压力阶段,覆盖率 增加速度则明显减缓,其变化规律与煤体势阱深度的

分布有关。

(2)等压吸附过程中,煤孔隙表面覆盖率随温度 升高而降低,且降低趋势渐缓;煤吸附势阱非均匀性 越强,其等压吸附时覆盖率随温度升高下降量越小; 利用负指数衰减规律可对等压吸附过程较精确的描述。 (3)非均匀势阱煤体吸附甲烷时,吸附量对吸附 压力的敏感性随温度升高而降低,对温度的敏感性随 吸附压力升高先增大后减小;煤体吸附势阱非均匀性 会使覆盖率对温度和吸附压力的敏感性均降低。

(4)在不同温度下的等温吸附过程中,吸附速率 参数 b 随吸附压力升高先降低,后缓慢趋于平稳。实 验验证表明,非均匀吸附势阱等温吸附方程(式(9)) 对真实煤样吸附解吸过程的描述比理想朗格缪尔方 程更加精确。

参考文献:

- [1] 冯增朝. 低渗透煤层瓦斯强化抽采理论与应用[M]. 北京:科学 出版社,2008.
- [2] 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.

- [3] 俞启香.矿井瓦斯防治[M].徐州:中国矿业大学出版社,1992.
- [4] 周世宁,林柏泉.煤层瓦斯赋存与流动理论[M].北京:煤炭工业 出版社,1990.
- [5] 聂百胜,段三明.煤吸附瓦斯的本质[J].太原理工大学学报, 1988,29(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.

 [6] 钟玲文.煤的吸附性能及其影响因素[J].地球科学,2004, 29(3):238-332.

Zhong Lingwen, Adsorption capacity of coals and its affecting factors [J]. Earth Science, 2004, 29(3):327-334.

- [7] Gürdal G, Yalcin M N. Pore volume and surface areaof the Carboniferous coals from the Zonguldak basin (NWTurley) and their variations with rank and maceral composition [J]. International Journal of Coal Geology, 2001, 48:133-144.
- [8] Zhao D, Zhao Y S, Feng Z C, et al. Experiments of methane adsorption on raw coal at 30–270 °C [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2011, 34(4):324–331.
- [9] 杨新乐. 低渗透煤层气注热增产机理研究[D]. 阜新:辽宁工程 技术大学,2009.
- [10] 马东民,张遂安,蔺压兵.煤的等温吸附-解吸实验及其精确拟 合[J].煤炭学报,2011,36(3):477-480.

Ma Dongmin, Zhang Suian, Lin Yabing. Isothermal adsorption and desorption experiment of coal and experimental results accuracy fitting[J]. Journal of China Coal Society,2011,36(3):477-480.

 [11] 崔永君,张庆铃,杨锡禄.不同吸附热性能及等量吸附热的变化 规律[J].天然气工业,2003,23(4):130-131.

Cui Yongjun, Zhang Qingling, Yang Xilu. The absorption properties

of different coal and changes of the absorption heating [J]. Natural Gas Industry,2003,23(4):130-131.

- [12] 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.
- [13] 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):130-135.
 Lu Shouqing, Wang Liang, Qin Liming. Analysis on adsorption capacityand adsorption thermodynamic characteristics of different metamorphic degree coals [J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(6):130-135.
- [14] 降文萍.煤阶对煤吸附能力影响的微观机理研究[J].中国煤 层气,2009,6(2):19-22.
 Jiang Wenping. Microscopic mechanism study on the influence of coal rank on adsorption capacity[J]. China Coalbed Methane, 2009,6(2):19-22.
- [15] 严继民,张启元.吸附与凝聚(固体的表面与孔)[M].北京:科 学出版社,1979.
- [16] 汪志诚. 热力学统计物理[M]. 北京:高等教育出版社,2000.
- [17] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等.物理化学[M].北京:高等教育出版社,2004.
- $\label{eq:constraint} \begin{array}{l} \mbox{[18]} & \mbox{Adam Nodzeriski. Sorption and desorption of gases (<math display="inline">\mbox{CH}_4$, \mbox{CO}_2) on hard coal and active carbon at elevated pressures $[\mbox{ J}\,]$. Fuel, 1998 ,77 (11) :1243–1246.
- [19] 张超,鲁雪生,顾安忠. 天然气和氢气吸附储能吸附热研究现状
 [J]. 太阳能学报,2004,25(2):249-253.
 Zhang Chao, Lu Xuesheng, Gu Anzhong. The adsorption heat research status of natural gas and hydrogen adsorption storage[J].
 Acta Energiae Solaris Sinica,2004,25(2):249-253.
- [20] 郭亮,吴占松. 超临界条件下甲烷在纳米活性炭表面的吸附机 理[J]. 物理化学学报,2008,24(5):737-742.
 Guo Liang, Wu Zhansong. Mechanism of methane's adsorption on nanometer active carbon at supercritical state[J]. Chinese Journal of Chemical Physics,2008,24(5):737-742.
- [21] 郭立稳,命启香,王凯,煤吸附瓦斯过程温度变化的实验研究
 [J].中国矿业大学学报,2000,29(3):287-289.
 Guo Liwen,Yu Qixiang, Wang Kai. Experimental study on change in coal temperature during adsorbing gas[J]. Journal of China University of Mining and Technology,2000,29(3):287-289.
- [22] Bird G A. Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows[M]. Oxford: Clarendon Press, 1994.
- [23] 马东民.煤层气吸附解吸机理研究[D].西安:西安科技大学, 2008.

Ma Dongmin. Research of methane adsorption and desorption mechanism[D]. Xi'an; Xi'an University of Science and Technology, 2008.