



移动扫码阅读

唐明云,张海路,段三壮,等.基于 Langmuir 模型温度对煤吸附解吸甲烷影响研究[J].煤炭科学技术,2021,49(5):182-189. doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.05.023
TANG Mingyun,ZHANG Hailu,DUAN Sanzhuang,*et al.* Study on effect of temperature on methane adsorption and desorption in coal based on Langmuir model[J].Coal Science and Technology, 2021, 49(5): 182-189. doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.05.023

基于 Langmuir 模型温度对煤吸附解吸甲烷影响研究

唐明云^{1,2},张海路^{1,2},段三壮^{1,2},姚冠霖^{1,2},郑春山^{1,2},张亮伟^{1,2}

(1.深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验室,安徽 淮南 232001;2.安徽理工大学 安全科学与工程学院,安徽 淮南 232001)

摘 要:为研究热对煤体吸附/解吸瓦斯的作用效果及影响程度,在高压气体吸附仪的基础上,使用外接的恒温水浴装置,对潘三煤矿 11-2 煤层煤样进行不同温度下的甲烷吸附/解吸试验研究。结果表明:相同温度条件下,甲烷气体吸附量随着压力的增加而增大,但增加幅度逐渐降低;相同气体压力条件下,甲烷气体吸附量与温度之间呈非线性负相关关系,而且降低幅度逐渐增大;将气体压力修正系数引入到 Langmuir 方程之后,对不同温度条件下煤样吸附数据拟合,发现与传统的 Langmuir 方程相比,修正后的 Langmuir 方程拟合曲线的相关系数更高,而且拟合回归得到的吸附常数 a 、 b 的标准误差更小;在 Langmuir 方程修正模型基础上对不同温度条件下的吸附常数 a 、 b 及修正系数 c 进行了多项式拟合,得到煤吸附甲烷含量与温度、压力之间的耦合方程;试验得到的同一温度条件下煤样对甲烷的吸附和解吸曲线不重合,说明煤样对甲烷的解吸过程滞后于吸附过程,随着试验温度升高,吸附和解吸 2 条曲线间距越小,表明煤对甲烷的解吸滞后性越弱;利用吸附/解吸滞后评价模型定量计算了不同温度下的吸附/解吸滞后量,通过曲线拟合得到解吸滞后量与温度呈现负指数关系;从吸附热角度进一步揭示了解吸滞后于吸附的原因是吸附热小于解吸热,而且随着温度升高,煤对甲烷吸附/解吸热差值越小,从而导致煤解吸甲烷滞后量也越小。

关键词:气体压力;温度;吸附热;Langmuir 修正方程;解吸滞后量

中图分类号:TD712 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2021)05-0182-08

Study on effect of temperature on methane adsorption and desorption in coal based on Langmuir model

TANG Mingyun^{1,2},ZHANG Hailu^{1,2},DUAN Sanzhuang^{1,2},YAO Guanlin^{1,2},
ZHENG Chunshan^{1,2},ZHANG Liangwei^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mines,Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001,China;2.School of Safety Science and Engineering,Anhui University of Science and Technology,Huainan 232001,China)

Abstract: In order to study the influence of heat on coal adsorption and desorption of gas and its degree, a high-pressure gas adsorption apparatus and thermostatic water bath device were used to conduct methane adsorption/desorption experiments on No.11-2 coal samples in Pan 3 Coal Mine under different constant temperature environments. The results show that the amount of methane adsorption increases with the increase of methane pressure under the same temperature, but the increase gradually decreases. Under the same gas pressure, the amount of methane adsorption decreases with the increase of temperature. The Langmuir equation is introduced a correction coefficient to the gas pressure, and then fit the experimental data of coal adsorption methane at different constant temperatures. It is found that compared with the traditional Langmuir equation, the correlation coefficient of the modified Langmuir equation fitting curve is higher, and the standard errors of the adsorption constants a , b obtained by the combined regression are smaller. On the basis of the Langmuir equation correction model, the adsorption constants a , b and the correction coefficient c at different experimental temperatures are polynomial fitting to obtain the model of the coal adsorption methane content and temperature and pressure. The experiment shows that the adsorption and desorption curves of coal for methane at the same temperature do not overlap, and the desorption lags behind the adsorption. The higher the tempera-

收稿日期:2020-12-29;责任编辑:郭 鑫

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51774014,51904013)

作者简介:唐明云(1978—),男,江西南丰人,教授,博士。Tel:0554-6633285,Email:mytang@aust.edu.cn

ture, the smaller the distance between the adsorption and desorption curves, which indicates the weaker desorption hysteresis of methane by coal. The adsorption/desorption hysteresis evaluation model is used to quantitatively calculate the desorption hysteresis at different temperatures, and it is a negative exponential relationship between the amount of desorption hysteresis and temperature by curve fitting. From the perspective of adsorption heat, it is further revealed that the reason of for the desorption hysteresis is that the heat of adsorption is less than the heat of desorption, and the difference between the adsorption/desorption heat of coal to methane is smaller as the temperature increases, which leads to the smaller the amount of desorption hysteresis.

Key words: gas pressure; temperature; heat of adsorption; correction of Langmuir equation; amount of desorption hysteresis

0 引 言

煤层瓦斯的吸附/解吸机制对矿井瓦斯治理和煤层气开采具有非常重要的意义,许多学者针对其进行了大量研究,普遍认为温度、压力、水分等条件是影响煤体瓦斯吸附的重要因素^[1-2]。在煤矿的开采过程中,温度和压力都随着开采条件的不同而动态变化,所以研究不同温度和压力条件下煤样对甲烷的吸附解吸特性尤其重要。目前众多学者在研究温度对煤吸附解吸影响时主要基于 Langmuir 吸附模型进行分析。张天军等^[3]和杨银磊等^[4]分别在 20~50 ℃ 和 35~105 ℃ 下对煤样进行了等温吸附试验,结果表明煤样对甲烷的吸附量随温度的升高而减少,煤的吸附常数 a 随温度的增加而降低;而王刚等^[5]和何晓东^[6]认为,只有吸附常数 b 与温度有关,吸附常数 a 只与煤体自身属性有关,而与温度没有直接关系;吴迪等^[7]和杨英杰等^[8]分别研究了 20~50 ℃ 内温度对甲烷吸附过程的影响,证明随着温度的升高,煤对甲烷的吸附能力明显减弱;GUAN 等^[9]的试验表明煤样对甲烷的吸附量与温度呈线性负相关;LIU 等^[10]通过蒙特卡罗法(GCMC)研究了温度对甲烷吸附的影响,得出在低压条件下温度对煤样的吸附解吸特性影响更大。以上学者在研究煤吸附解吸甲烷特性时,主要采用了 Langmuir 模型进行分析,但是对极限吸附量是否与温度有关持有不同看法。在煤的气体吸附模型选择上,持吸附形式为多分子层观点的学者多用 BET 理论,采用 D-A 方程或 D-R 方程;也有学者认为煤吸附甲烷经简化可以适用于单分子层的 Langmuir 模型^[11-15];李波波等^[16]引入研究页岩气的 Langmuir 修正方程的思想,通过修正 Langmuir 方程中的温度 T 来建立修正吸附模型。煤对瓦斯的吸附与解吸模型可为煤层气开采和瓦斯抽放预测提供理论依据,传统观点认为煤对瓦斯的吸附与解吸过程是完全可逆的,故均可采用 Langmuir 方程来描述,但是近年来诸多研究指出煤对瓦斯的解吸过程滞后于吸附过程^[17]。马东民等^[18-19]在煤吸附解吸甲烷的研究中首次提出了在

Langmuir 方程基础上加残存量的解吸方程,并对吸附滞后性在不同温度压力条件下进行了分析;王公达等^[20]对吸附/解吸滞后量做了相关研究,分析和改进了现有吸附/解吸滞后程度的定量评价指标,并在面积比法基础上提出了吸附/解吸滞后评价模型(Improved hysteresis index),即 IHI 表征模型。GAO 等^[21]通过引进新型吸附-脱附试验装置,得出煤表面自由能的降低速率随平衡压力增大而逐渐减小的结论;武腾飞等^[22]对无烟煤基质表面 CH_4 进行了吸附热力学分析,发现温度可以降低亨利常数,进而削弱 CH_4 与煤的相互作用;高压更有利于气体的吸附, CH_4 的等量吸附热和熵变随吸附量的增加呈现降低趋势。

上述研究对 Langmuir 模型进行了相应的改良,主要是从温度方面进行修正,但对瓦斯压力的修正较少;煤中甲烷的吸附/解吸滞后性的研究虽见报导,然而并未从吸附热理论角度揭示出煤对甲烷的吸附/解吸滞后性与温度之间的内在联系。基于此,笔者以潘三矿 11-2 煤的干燥样为研究对象,在高压气体吸附仪上开展了压力和温度耦合作用下的甲烷吸附及解吸试验,在试验基础上,对传统 Langmuir 方程中的压力 P 进行了修正;此外,基于吸附热理论研究了温度在煤对甲烷吸附/解吸滞后性上的影响及程度,并得到了滞后量与温度之间的量化模型。研究成果可为煤层瓦斯治理和煤层气注热开采提供理论支持。

1 煤的甲烷吸附/解吸试验

试验平台为 3H-2000PH 高压气体吸附仪,主要控制条件为温度,需要让煤样在不同恒定温度环境下对甲烷吸附和解吸;为提高试验温度环境的稳定性和准确性,笔者在原试验仪器基础上,新增设恒温水浴装置,通过外部提供的绝对恒温条件,使样品管中的煤样处于恒温环境下吸附和解吸。煤样取自潘三矿 11-2 煤层中的焦煤,试验煤样为 130 g,按照规定对煤样进行相关处理后进行试验,试验平台如图 1 所示。

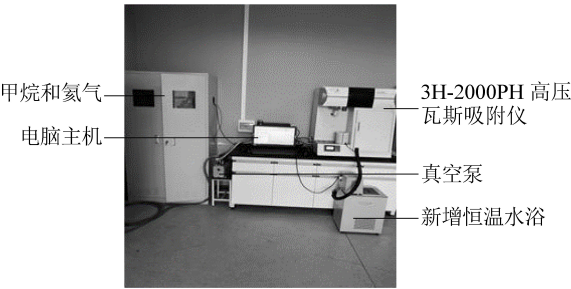


图 1 3H-2000PH 高压气体吸附仪

Fig.1 3H-2000PH high pressure gas adsorption instrument

试验采用静态容量法,将高纯度的甲烷通入仪器的基准腔,得到所设定的压力值时关闭进气阀,开启侧位阀使甲烷进入样品管,从而吸附于煤样中。在经过一定时间的吸附,当基准腔的压力不再变化,可认为吸附达到平衡,通过压降差及相关容器体积计算出煤样对甲烷的吸附量。在压力设定时,采用平均压差法,即基准腔的甲烷气体压力间隔 0.8 MPa 内,重复加压到试验所需的甲烷压力 8.0 MPa。吸附过程结束后,进行甲烷气体解吸,采用同样的压力间隔,记录每个压力点的甲烷解吸量。最后根据每个平衡点的甲烷吸附量、解吸量及平衡压力绘制出煤样的恒温吸附和解吸曲线。在煤样的温控方面,采用水浴加热,将样品管放入水浴杯腔内,分别在水浴杯温度 20、40、60 和 80 ℃ 条件下进行试验。为提高试验结果的可靠性,每个温度下吸附和解吸试验均需进行重复性试验,以确保试验结果的准确和可靠性。

2 煤吸附甲烷试验结果及分析

2.1 吸附量随温度变化影响分析

根据试验结果分别得到 20、40、60 和 80 ℃ 温度条件甲烷吸附量随气体压力变化,在此基础上,对数据进行处理拟合,得到煤样的等温吸附曲线,如图 2 所示。

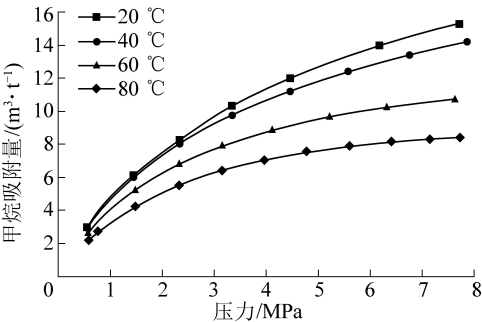


图 2 不同温度下煤样吸附甲烷等温曲线

Fig.2 Isotherm curves of adsorption of methane on coal samples under different temperatures

由图 2 可知,在同一温度下,甲烷的吸附量与气

体压力之间为非线性关系,但随着压力增大,其增速在减小,说明当压力足够大时煤样的甲烷吸附量趋于饱和;在相同压力情况下,甲烷吸附量与温度之间呈非线性负相关关系。对于不同温度条件下的煤样吸附甲烷过程,其吸附特性有所差异;在低温条件下,温度对煤吸附特性的影响较小,但随着温度的升高,煤样的等温吸附曲线的差异性变大。在压力和温度的耦合作用下,随着甲烷气体的压力增大,温度对煤吸附甲烷的影响也在变大。通过以上分析可知,温度是抑制甲烷吸附的;当温度升高,甲烷气体的能量增大,其分子运动越剧烈,而煤粒孔隙表面势能也随之降低,所以甲烷气体分子越不易被煤的表面所吸附。压力对吸附过程的影响与之相反,压力能够促进煤对甲烷的吸附,因为甲烷气体压力越大,甲烷气体分子之间自由程越小,单位体积内的分子数量越多,使其被吸附的概率更大;但当压力足够大时,甲烷吸附量增加的速率逐渐减小至平缓,吸附量趋于饱和,吸附和解吸过程达到平衡。

2.2 Langmuir 方程修正及吸附特性分析

根据试验结果,气体吸附基本符合 Langmuir 模型;但根据吸附势能理论,笔者认为在不同的温度条件下,试验气体压力 P 对煤吸附甲烷形成气体分子层的特性影响不同。为此,讨论了未修正 Langmuir 方程和修正后 Langmuir 方程的试验误差,以此论证试验气体压力 P 对吸附特性的不同影响。4 种温度条件下的煤样恒温吸附曲线拟合 Langmuir 方程

$$V = abp / (1 + bp) \tag{1}$$

其中: V 为甲烷吸附量, m^3/t ; a 为极限吸附量, m^3/t ; b 为 Langmuir 吸附系数, MPa^{-1} ; p 为甲烷气体压力, MPa ; a 、 b 统称吸附常数。

根据试验数据拟合得到 Langmuir 方程的吸附常数 a 、 b 常数及误差,见表 1。

表 1 未修正煤样吸附试验结果

Table 1 Uncorrected coal samples adsorption experiment results					
温度 $T/^\circ\text{C}$	吸附常数 a		吸附常数 b		R^2
	$a/(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	标准误差	b/MPa^{-1}	标准误差	
20	22.303 0	2.055 4	0.270	7.833 8	0.995
40	19.941 4	1.277 4	0.302	4.707 7	0.993
60	14.228 4	1.022 6	0.403	6.750 9	0.992
80	11.025 4	0.946 0	0.440	0.110 7	0.997

从表 1 中数据可以看出,数据拟合效果一般,每个温度条件下的吸附数据在拟合时标准误差相对较大,因此需要对 Langmuir 方程进行修正。由吸附理论可知,当气体压力不小于饱和蒸汽压力时,吸附不

是单分子层吸附,而是多分子层吸附,吸附存在一定的毛细凝结现象,所以在高压条件下采用 Langmuir 方程描述煤对瓦斯的吸附过程时会存在一定的偏差,尽管 BET 吸附方程适用于高压条件,但 BET 方程影响因素多,而且形式复杂^[22-23],因此,拟对传统的 Langmuir 方程中的压力 P 进行修正。由于甲烷在不同温度下的饱和蒸气压力不同,根据 BET 方程

中相对气体压力的描述,对吸附方程中的压力 P 进行指数修正,修正后的方程如式(2)所示。

$$V = abp^{1-c}/(1 + bp^{1-c})$$

(2)

式中: c 为压力 P 的修正系数。

用修正后的方程拟合试验数据得到结果及误差见表 2。

表 2 修正后煤样吸附试验结果

Table 2 Results modified of coal sample adsorption experiment

温度 $T/^\circ\text{C}$	吸附常数 a		吸附常数 b		修正系数 c		R^2
	$a/(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	标准误差	b/MPa^{-1}	标准误差	修正系数 c	标准误差	
20	28.510 3	0.828 5	0.194 8	0.013 9	0.129 9	0.031 3	0.999 3
40	23.401 3	0.790 7	0.249 9	0.009 9	0.120 4	0.031 3	0.999 6
60	14.397 0	0.230 5	0.396 9	0.008 8	0.013 7	0.018 2	0.999 7
80	10.655 2	0.214 2	0.457 5	0.013 8	-0.052 8	0.029 7	0.999 3

通过对表 1 与表 2 可知,修正后的 Langmuir 方程可以更好的拟合试验数据,拟合的误差明显变小。根据试验结果,得到试验条件下不同温度的甲烷最大吸附量如图 3 所示。由图 3 可知,试验条件下得到的最大吸附量是随温度呈非线性曲线变化,且随着温度增大,最大吸附量逐渐减小。根据表 2,对吸附常数 a 、 b 和修正系数 c 与温度 T 关系进行曲线拟合,得到的曲线如图 4 所示。

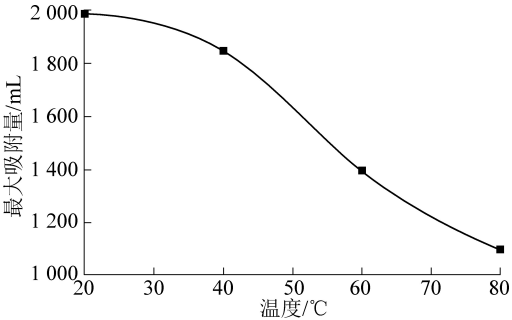


图 3 最大吸附量随温度变化

Fig.3 Maximum adsorption capacity with temperature T

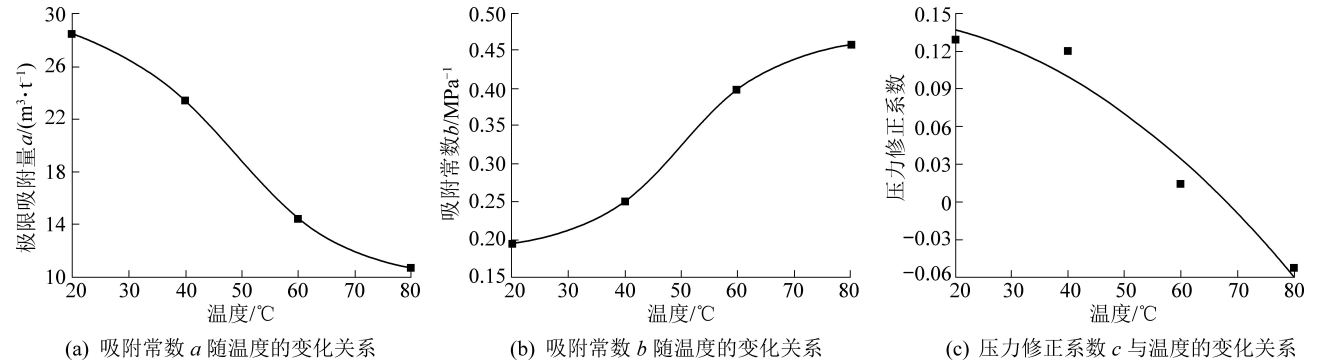


图 4 修正方程中 a 、 b 、 c 与温度的关系曲线

Fig.4 Correction equation a 、 b 、 c and relationship curve with temperature

从表 2 和图 4 可知,吸附常数 a 和修正系数 c 的变化与温度呈负相关,而吸附常数 b 的变化与温度呈正相关性。根据表 1 数据在 origin 软件拟合出的温度 T 与 a 、 b 、 c 的关系如下式:

$$a = 1.908 \times 10^{-4} T^3 - 0.028 T^2 + 0.876 T + 20.566$$

(3)

$$b = -3.714 \times 10^{-6} T^3 + 5.606 \times 10^{-4} T^2 - 0.020 T + 0.409$$

(4)

$$b = -3.5625 \times 10^{-5} T^2 + 2.885 \times 10^{-4} T + 0.1453$$

(5)

最后把方程 (3)—(5) 代入方程(2)中,可得到瓦斯吸附量与温度和压力的耦合关系模型。在工程应用中,根据不同深度的瓦斯压力,结合地温梯度算出已知深度的煤层温度,然后利用相似煤层的吸附常数 a 、 b 和修正系数 c 与温度 T 的关系式推算出本煤层的吸附常数 a 、 b 和修正系数 c ,即可利用 Langmuir 修正方程来科学的预先估算需要

抽采瓦斯含量,一定意义上可指导煤层气开采方案的制定。

3 煤的解吸甲烷滞后性分析

解吸分为常压下解吸和变压下等压解吸,试

验为变压下等压解吸。试验将煤样分别在 20、40、60 和 80 ℃ 温度环境中进行等压吸附,当达到测试压力吸附饱和后再进行不同压力下的等压解吸,得到不同温度下的吸附解吸试验结果,如图 5 所示。

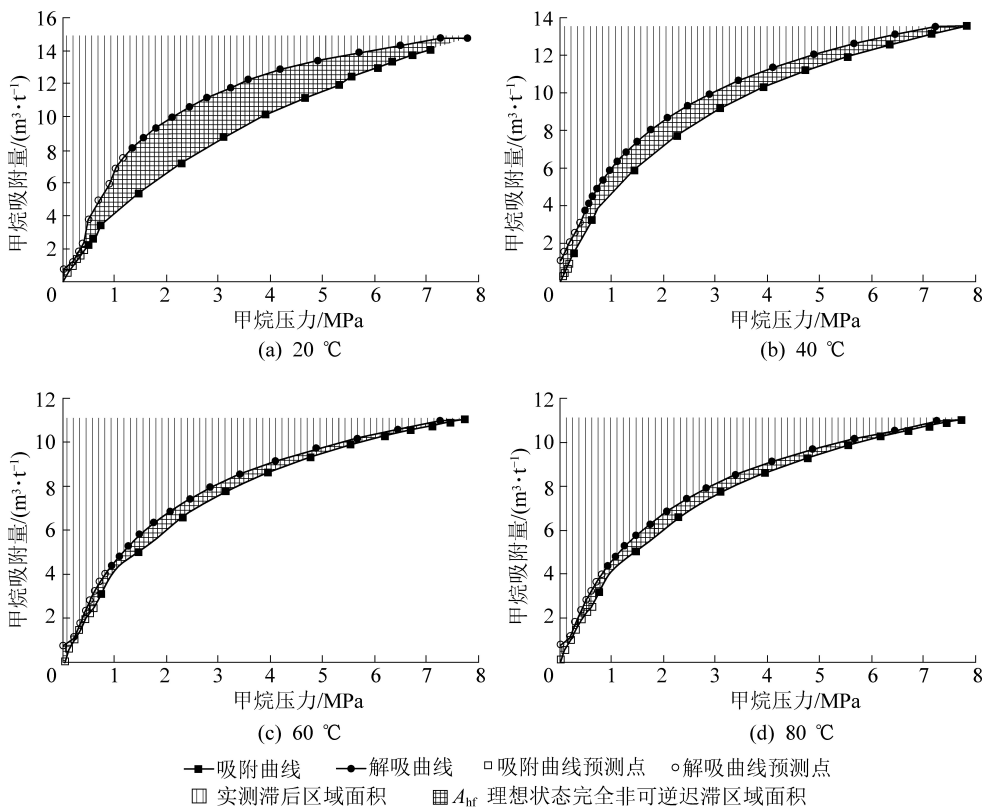


图 5 不同温度下的煤对甲烷吸附解吸曲线及相关面积
Fig.5 Coal adsorption and desorption curves of methane under difference temperatures

从图 5 中可知,4 种温度下的恒温甲烷吸附和解吸曲线特性不同,且解吸均滞后于吸附。温度越高,2 条曲线的间距越小,吸附和解吸曲线越靠近,滞后性越小,即达到吸附/解吸的平衡点越容易。由图 5 中的曲线还可知,随着压力增长,吸附和解吸曲线越靠近,即滞后性跟气体压力呈负相关关系。在解吸的初始阶段,吸附解吸的可逆性最高,滞后性最小,随着压力的减小,滞后性增加。为研究不同温度对吸附/解吸滞后性的影响程度,对不同温度下解吸曲线进行了拟合。解吸曲线拟合时采用修正的 Langmuir 方程加常数 V_1 ,故解吸曲线采用的拟合方程为 $V = \frac{abp^{1-c}}{1 + bp^{1-c}} + V_1$,且拟合的效果较为理想, R^2 值均大于 0.999 5。

为了更好地描述不同温度下解吸滞后性的差异,选择用吸附/解吸滞后评价模型 IHI (Improved hysteresis index) 定量分析煤对甲烷在不同压力-温

度耦合作用下吸附解吸的滞后量^[18]。根据相关理论可知,IHI 评价模型为

$$IHI = A_{de} - A_{ad}/A_{sf} - A_{ad} \times 100\% \tag{6}$$

式中: A_{de} 为解吸曲线区域的面积, m^2 ; A_{ad} 为吸附曲线区域的面积, m^2 。

$$A_{sf} = x_{max} \times f_{de}(x_{max}) \tag{7}$$

$$A_{hf} = A_{sf} - A_{ad} \tag{8}$$

其中: A_{hf} 为理想状态完全非可逆迟滞区域面积, m^2 ; A_{sf} 为理想状态下完全非可逆吸附区域面积, m^2 ^[17]。 A_{hf} 和 A_{sf} 的计算:由图 5 可知,不同压力-温度耦合条件下瓦斯吸附解吸曲线并未从压力零点开始,通过拟合曲线方程,加密曲线的点,并计算相对应的曲线积分面积,由此可计算出不同吸附/解吸滞后量。吸附/解吸滞后量如图 6 所示。

从图 6 可以看出,瓦斯的吸附/解吸滞后性随温度的增高而减小。用曲线拟合得到温度 T 与滞后量 Q_{im} 的相关数学表达式

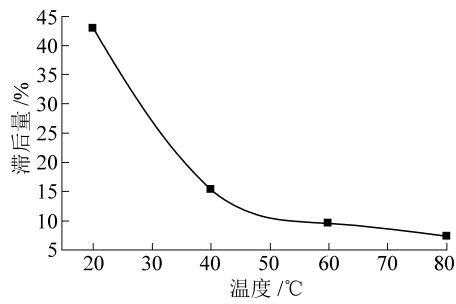


图 6 不同温度下甲烷的吸附/解吸滞后量曲线
Fig.6 Hysteresis curve of methane adsorption/desorption at different temperatures

$$Q_{III} = 154.772 \times e^{\frac{-T}{13.642}} + 7.2368 \quad (9)$$

拟合公式(9)的 R^2 大于 0.99, 拟合效果理想。利用该模型, 可以根据温度与滞后量的关系式来测算煤中瓦斯的解吸量与吸附量的变化关系, 从而指导确定煤层中瓦斯抽采的相关参数。

为探明滞后性与温度间的相关性, 计算了测试煤样的吸附/解吸 2 个过程中的吸附热量比较。等量吸附热 Q^{st} 通过 Clausius - Clapeyron 方程^[22-23] 计算。

$$\frac{d \ln P}{d(T + 273.15)} = \frac{Q^{st}}{bR(T + 273.15)^2} \quad (10)$$

对式(10)进行积分变形得:

$$\ln P = -\frac{Q^{st}}{R(T + 273.15)} + D \quad (11)$$

式中: D 为常数; R 为气体常数, 取 $8.319 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; Q^{st} 为等量吸附热, kJ/mol 。

由式(11)可知, $-Q^{st}/R$ 为 $\ln P \sim (T+273.15)^{-1}$ 曲线的斜率。经计算后得到不同吸附量下煤对甲烷的吸附/解吸的等量吸附热的绝对值, 如图 7 所示。

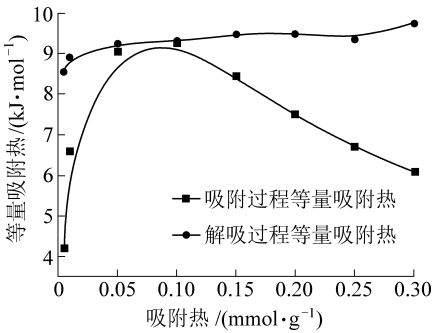


图 7 不同吸附量下吸附/解吸等量吸附热曲线
Fig.7 Adsorption/desorption heat curves with different adsorption capacities

由图 7 可知, 吸附过程等量吸附热随吸附量的增大先增大再减小, 解吸过程的等量吸附热基本呈增大趋势, 即在解吸的初始阶段系统释放和吸收的能量最小。再根据等量吸附热算出不同吸附量过程中的总的吸附热量, 见表 3。

表 3 不同吸附量对应的吸附/解吸吸附热量
Table 3 Adsorption/desorption heat corresponding to different adsorption capacities

吸附量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	吸附过程吸附热量/J	解吸过程吸附热量/J
0.112 1	-0.020 9	0.042 6
0.224 2	-0.065 9	0.089 0
1.121 1	-0.452 5	0.461 0
2.242 1	-0.924 6	0.929 0
3.363 2	-1.264 7	1.421 3
4.484 3	-1.495 7	1.897 5
5.605 3	-1.667 2	2.335 5
6.726 4	-1.817 4	2.918 2

根据表 3 的数据, 分别拟合得出吸附和解吸过程吸附热与吸附量的对应关系模型, 如式(12) — (13) 所示

$$Q_1^{st} = -0.1255 - 6.2957V \quad (12)$$

$$Q_2^{st} = -0.0181 + 9.6139V \quad (13)$$

式中: Q_1^{st} 为吸附过程的吸附热量, J ; Q_2^{st} 为解吸过程的吸附热量, J 。

根据试验数据结合拟合模型, 可得不同温度及压力条件下吸附量对应的吸附热量, 并求出不同温度下的吸附/解吸过程的总热量, 见表 4。

表 4 不同温度下吸附/解吸吸附热
Table 4 Adsorption/desorption adsorption heat at different temperatures

温度/°C	吸附过程 吸附热量/J	解吸过程 吸附热量/J	吸附/解吸 热量值差/J
20	-12.257 8	19.198 3	6.940 5
40	-14.094 0	23.085 3	8.991 3
60	-15.069 2	16.860 7	1.791 5
80	-12.859 9	13.390 1	0.530 2

由表 4 可知, 吸附是放热过程, 解吸是吸热过程。从温度和吸附/解吸过程吸附热量的数量关系可以看出, 滞后量的大小与吸附与解吸热量值的差值有较大关系, 温度在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 吸附与解吸热量值的差值最大, 说明吸附/解吸滞后性最为明显, 这也

可由图5中可看出。当温度低于40℃时,吸附和解吸热量值随温度变化相差不大,而当温度大于40℃时,吸附/解吸热量值会随着温度升高明显减小,当温度达到80℃时,吸附/解吸热量值相差仅为0.53 J,所以当温度达到足够大时,其滞后量接近于零,吸附/解吸过程近似为可逆。

4 结 论

1)同一甲烷气体压力下,温度越大甲烷吸附量越小,而且随着气体压力的升高,温度变化对于甲烷气体吸附量的影响更加显著。

2)与传统的Langmuir方程相比,采用对压力修正的Langmuir方程描述煤对甲烷的吸附过程时,拟合回归得到的吸附常数 a 、 b 标准误差明显减少,并通过曲线拟合得到瓦斯吸附量与温度和压力的耦合关系模型。

3)煤对甲烷的解吸滞后于吸附,利用吸附/解吸滞后评价模型定量得到解吸滞后量与温度呈现负指数关系,并从吸附热角度分析是由于温度越高煤对甲烷吸附/解吸热差值越小所致。

参考文献(References):

[1] 王兆丰,岳高伟,康 博,等.低温环境对煤的瓦斯解吸抑制效应试验[J].重庆大学学报(自然科学版),2014,37(9):106-112.
WANG Zhaofeng, YUE Gaowei, KANG Bo, *et al.* Gas desorption inhibitory effect of coal in low temperature environment [J]. Journal of Chongqing University (Natural Science), 2014, 37(9): 106-112.

[2] 林海飞,蔚文斌,李树刚,等.多因素对煤样吸附瓦斯影响试验研究[J].中国安全科学学报,2015,25(9):121-126.
LIN Haifei, WEI Wenbin, LI Shugang, *et al.* Experiment study on effects of factors on gas adsorption of coal sample [J]. China Safety Science Journal, 2015, 25(9): 121-126.

[3] 张天军,许鸿杰,李树刚,等.温度对煤吸附性能的影响[J].煤炭学报,2009,34(6):802-805.
ZHANG Tianjun, XU Hongjie, LI Shugang, *et al.* Influence of temperature on coal adsorption performance [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(6): 802-805.

[4] 杨银磊,陈有强,高健勋,等.温度对煤体瓦斯吸附量影响规律的试验研究[J].矿业安全与环保,2016,43(4):6-9.
YANG Yinlei, CHEN Youqiang, GAO Jianxun, *et al.* Test study on influence laws of temperature upon coal gas adsorption capacity [J]. Mining Safety & Environment Protection, 2016, 43(4): 6-9.

[5] 王 刚,程卫民,潘 刚.温度对煤吸附瓦斯性能影响的研究[J].安全与环境学报,2012,12(5):231-234.
WANG Gang, CHENG Weimin, PAN Gang. Influence of temperature on coal's adsorbing capability [J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(5): 231-234.

[6] 何晓东.温度对Langmuir吸附常数影响的实验研究[J].煤矿安全,2016,47(7):18-21.
HE Xiaodong. Experimental research about effect of temperature on langmuir constants [J]. Safety in Coal Mines, 2016, 47(7): 18-21.

[7] 吴 迪,孙可明,肖晓春,等.块状型煤中甲烷的非等温吸附-解吸试验研究[J].中国安全科学学报,2012,22(12):122-126.
WU Di, SUN Keming, XIAO Xiaochun, *et al.* Experimental study on non-isothermal adsorption-desorption of methane in massive briquette [J]. Chinese Journal of Safety Science, 2012, 22(12): 122-126.

[8] 杨英杰,武德尧,郭勇义,等.温度变化对煤体瓦斯吸附量影响规律的实验研究[J].太原理工大学学报,2015,46(3):332-335.
YANG Yingjie, WU Deyao, GUO Yongyi, *et al.* Experimental study on the effect of temperature change on gas adsorption of coal body [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2015, 46(3): 332-335.

[9] GUAN Chen, LIU Shimin, LI Chenwu, *et al.* The temperature effect on the methane and CO₂ adsorption capacities of Illinois coal [J]. Fuel, 2018, 211(1): 241-250.

[10] LIU Yu, ZHU Yanmin, LIU Shimin, *et al.* Temperature effect on gas adsorption capacity in different sized pores of coal: experiment and numerical modeling [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 165: 821-830.

[11] 陈元千,傅礼兵,郝明强.气体吸附方程和解吸方程的推导及应用[J].中国海上油气,2018,30(2):85-89.
CHEN Yuanqian, FU Libing, HAO Mingqiang. Derivation and application of gas adsorption equation and desorption equation [J]. China Offshore Oil and Gas, 2018, 30(2): 85-89.

[12] 陈元千,郭二鹏,齐亚东.关于确定兰氏体积和兰氏压力的方法[J].断块油气田,2015,22(1):67-69.
CHEN Yuanqian, GUO Erpeng, QI Yadong. Methods for determining LAN's volume and LAN's pressure [J]. Fault-block Oil and Gas Field, 2015, 22(1): 67-69.

[13] 彭泽阳,龙胜张,张永贵,等.适用于高温高压条件的等温吸附曲线方程[J].天然气地球科学,2020,31(6):827-834.
PENG Zeyang, LONG Shengxiang, ZHANG Yonggui, *et al.* Isothermal adsorption curve equation applicable to high temperature and high pressure conditions [J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(6): 827-834.

[14] 于洪观,范维唐,孙茂远,等.煤对超临界甲烷的吸附与解吸特性研究[J].煤炭学报,2003,28(7):463-467.
YU Hongguan, FAN Weitang, SUN Maoyuan, *et al.* Research on the model of isothermal adsorption of methane in coal [J]. Journal of China Coal Society, 2003, 28(7): 463-467.

[15] 赵 龙,秦 勇,杨兆彪,等.煤中超临界甲烷等温吸附模型研究[J].天然气地球科学,2014,25(5):753-760.
ZHAO Long, QIN Yong, YANG Zhaobiao, *et al.* Study on the isotherm adsorption model of supercritical methane in coal [J]. Natural Gas Geosciences, 2014, 25(5): 753-760.

[16] 李波波,杨 康,李建华,等.力热耦合作用下煤岩吸附及渗透

特性的实验研究[J].煤炭学报,2018,43(6):857-865.

LI Bobo, YANG Kang, LI Jianhua, *et al.* Experimental study on coal rock adsorption and permeability characteristics under mechanical-thermal coupling [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(6):857-865.

[17] 张遵国,赵 丹,曹树刚,等.软煤吸附解吸变形差异性试验研究[J].采矿与安全工程学报,2019,36(6):1264-1273.

ZHANG Zunguo, ZHAO Dan, CAO Shugang, *et al.* Experimental study on the difference of soft media adsorption and desorption deformation[J]. Journal of Mining and Safety Engineering, 2019, 36(6):1264-1273.

[18] 马东民,张遂安,蒯亚兵.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-desorption experiment of coal and its accurate fitting [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(3):477-480.

[19] 马东民,马 薇,蒯亚兵,煤层气的解吸滞后特征分析[J].煤炭学报,2012,37(11):1885-1889.

MA Dongmin, MA Wei, LIN Yabing, Desorption hysteresis characteristics of CBM [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(11):1885-1889.

[20] 王公达,REN Tingxiang,齐庆新,等. 吸附解吸迟滞现象机理及其对深部煤层气开发的影响[J].煤炭学报,2016,41(1):49-56.

WANG Gongda, REN Tingxiang, QI Qingxin, *et al.* Mechanism of adsorption desorption hysteresis and its influence on development of deep coal bed methane [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(1):49-56.

[21] GAO Tao, ZHAO Dong, WANG Chen, *et al.* Energy variation in coal samples with different particle sizes in the process of adsorption and desorption[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 188:1-8.

[22] 武腾飞,都喜东,郝 宇,等.无烟煤基质表面 CO₂和 CH₄的吸附热力学分析[J].煤矿安全,2020,51(7):189-194,199.

WU Tengfei, DU Xidong, HAO Yu, *et al.* Adsorption thermodynamic analysis of CO₂ and CH₄ on the surface of anthracite matrix [J]. Safety in Coal Mines, 2020, 51(7):189-194,199.

[23] 近藤精一,石川达雄,安部郁夫. 吸附科学[M].北京:化学工业出版社,2006:63.