

贫煤等压、等温、等量吸附线之间的转换和比较

丁心安¹, 李美莹¹, 李东², 张学梅²

¹西安思源学院, 理工学院, 陕西 西安

²西安思源学院, 能源及化工大数据应用教学研究中心, 陕西 西安

收稿日期: 2022年2月24日; 录用日期: 2022年5月3日; 发布日期: 2022年5月10日

摘要

基于陕西象山矿贫煤的5组吸附数据, 通过温度-压力-吸附方程进行回归计算得到参数A、B、 Δ 和 β , 并用相对平均误差和实测点与拟合曲面比较图验证。计算吸附量为5 cm³/g时, 贫煤在不同的吸附温度下所需要的吸附压力。做 $\ln p \sim 1/T$, 得一条斜率为负值(说明吸附是放热过程)的直线。根据克劳修斯-克拉佩龙定积分方程推理: 吸附过程是放热过程, 要想在高温下维持同样的吸附量必须增大气体的压力, 即如果 $T_2 > T_1$, 则 $P_2 > P_1$ 。并分别用等压、等温、等量吸附线证明。

关键词

温度-压力-吸附方程, 克劳修斯-克拉佩龙方程, 吸附等温线, 吸附等压线, 吸附等量线

Conversion and Comparison between Isobaric, Isothermal and Isosteric Adsorption of Meager Coal

Xin'an Ding¹, Meiyong Li¹, Dong Li², Xuemei Zhang²

¹College of Technology, Xi'an Siyuan University, Xi'an Shaanxi

²Energy and Chemical Research Center, Xi'an Siyuan University, Xi'an Shaanxi

Received: Feb. 24th, 2022; accepted: May 3rd, 2022; published: May 10th, 2022

Abstract

Based on five groups of adsorption data of lean coal in Xiangshan mine, Shaanxi Province, the parame-

ters A , B , Δ and β are obtained by regression calculation through temperature-pressure-adsorption equation. It is verified by the relative average error and the comparison between the measured points and the fitting surface. The adsorption pressures required for lean coal at different adsorption temperatures are calculated when the adsorption amount is $5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Press $\ln p \sim 1/T$ to draw a straight line. The negative slope of the line indicates that the adsorption is an exothermic process. According to Clausius Clapeyron definite integral equation, the adsorption process is an exothermic process. In order to maintain the same adsorption capacity at high temperature, the gas pressure must be increased, that is, if $T_2 > T_1$, $P_2 > P_1$. It is proved by isobaric, isothermal and isokinetic adsorption lines.

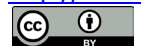
Keywords

Temperature-Pressure-Adsorption Equation, Clausius-Clapeyron Equation, Isothermic Adsorption, Isobaric Adsorption, Isosteric Adsorption

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

与物质的状态方程一样, 吸附也有类似 PVT 方程, 只是其中 T 为温度, P 为压力, 而 V 为气体的吸附量。方程不仅可以用来表示温度和压力如何影响吸附量, 而且可以确定任意两个变量, 第三个也随之确定。为了找出规律, 习惯固定一个变量, 观察另两个变量之间的关系。变量之间的相互关系经常用曲线表示, 会产生三种曲线: 吸附等压线、吸附等温线以及吸附等量线。

等压线指在恒压下, 反映吸附量与温度之间的关系; 等温线指在恒温下, 反映吸附量与平衡压力之间的关系; 等量线指在吸附量恒定下, 反映平衡压力与温度之间关系的曲线。在相关资料和文献中, 吸附等温线比较常见, 其他两种曲线却很少出现。等压、等温、等量吸附线各自的用途、三种吸附线之间转换过程的问题仍然在等待答案。为此, 本文将用陕西象山矿贫煤的煤层气吸附数据对一些问题做出回答。

2. 贫煤等温吸附实验数据

吸附等温线是反映吸附量与平衡压力之间关系的曲线, 其中最常用的是 Langmuir 吸附等温方程[1] [2] [3] [4] [5]。有学者用陕西象山矿贫煤 $R_{o,max} = 2.18\%$ 做(温度 30°C 到 100°C 之间, 上限压力为 30 MPa) 的系列等温吸附, 吸附数据见表 1。

Table 1. Measured conditions, Langmuir volume and Langmuir pressure parameters of coal samples

表 1. 贫煤兰氏体积及兰氏压力参数[1]

煤样	30°C		50°C		70°C		85°C		100°C	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
贫煤	26.89	0.2865	23.10	0.2725	18.58	0.2825	15.15	0.3106	8.13	0.8475

表中 a: 兰氏体积, cm^3/g ; b: 兰氏压力的倒数, MPa^{-1} 。

3. 温度 - 压力 - 吸附方程和克劳修斯 - 克拉佩龙方程

温度 - 压力 - 吸附方程(Temperature-Pressure-Adsorption Equation, TP AE)是一个包含温度、压力、和吸附体积的四参数方程, 主要用于研究温度和吸压力同时作用下的煤岩或页岩吸附量的变化情况[6] [7] [8] [9] [10]。

$$V = \frac{1}{\sqrt{MT}} \left[A + BT^{1.5} P^\beta \exp\left(\frac{\Delta}{T}\right) \right] \quad (1)$$

式中:

A: 吸附介质几何形体常数;

B: 吸附流量系数, 无量纲;

M: 分子量, 甲烷为 16;

P: 测试时的压力, 兆帕;

T: 测试时的热力学温度, K;

V: 吸附量, cm^3/g ;

B: 压力影响的参数, 无量纲;

Δ : 温度影响的参数, K。

TPAE 的四个参数 A、B、 Δ 和 β 是四个待定参数。在方程 1 中, 温度与压力为自变量, 吸附量 V 为因变量。先确定压力值, 可以得到吸附量与温度在恒压条件下的关系, 运用方程 1 计算不同温度下的吸附值。固定温度值, 可以计算在不同压力下的吸附值, 得到吸附量与压力之间的关系。

为研究等量吸附时需要了解温度与压力的相互关系, 则将方程 1 中的温度 T 和吸附量 V 为自变量, 压力 P 为因变量, 得:

$$\ln P = \frac{1}{\beta} \left[\ln(V\sqrt{MT} - A) - \ln(BT^{1.5}) \right] - \frac{1}{\beta} \frac{\Delta}{T} \quad (2)$$

利用方程 2 计算在不同温度下的压力值, 类似计算摩尔吸附焓之克劳修斯 - 克拉佩龙方程的不定积分式[11] [12] [13]

$$\ln p = \frac{\Delta_g^1 H_m}{R} \frac{1}{T} + C \quad (3)$$

$\Delta_g^1 H_m$: 摩尔吸附焓;

M: 摩尔;

G: 始态;

L: 终态;

R: 气体常数, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$;

C 积分常数项。

由方程 3, $\ln p$ 对 $1/T$ 作图应得到一条直线。该直线的斜率值可以用于计算吸附焓的大小和判定正负。根据热力学的定义, 如果系统向环境放热, 表示过程的热量变化 $\Delta Q < 0$, 表示过程的焓变化 $\Delta H < 0$ 。

方程的定积分公式为:

$$-\Delta_g^1 H_m = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4)$$

可以用定积分公式计算吸附焓的大小和判定整个吸附过程是吸热还是放热。如果 $T_2 > T_1$, 且 $P_2 > P_1$,

方程 4 右边值大于零。而要使方程 4 左边大于零, 则必须负负得正, 即焓变化 $\Delta H < 0$ 。方程 4 的物理意义是: 因为吸附过程是一个放热过程, 所以当温度升高时必然要增大气体的压力才能维持同样的吸附量。

4. 结果与讨论

4.1. TPAE 的参数回归[14]

将兰氏参数代入吸附方程进行回归计算, 根据相关论述, 每个选定温度测试 16 个压力点, 上限为 30 MPa。通过选取五个测试温度, 贫煤会得到 80 个回归样本。通过对煤样的 75 个样本进行回归, 确定 A、B、 Δ 和 β , 均无量纲。然后计算平均相对误差 $\bar{\delta}$ 。贫煤的四个参数和相应的平均相对误差见下表 2。

Table 2. TPAE parameters regressed according to Langmuir volume and Langmuir pressure parameters in Table 1

表 2. 根据表 1 兰氏体积和兰氏压力参数回归得 TPAE 参数

煤样	贫煤
A	0.168
B	0.000341
β	0.2832
Δ	1829
$\bar{\delta}/\%$	9.10

除了计算相对平均误差以外, 也可以用表 1 参数计算的值为“实测点”与用方程作的温度 - 压力 - 吸附曲面进行比较显示吻合程度。图 1 就是“实测点”和曲面比较。

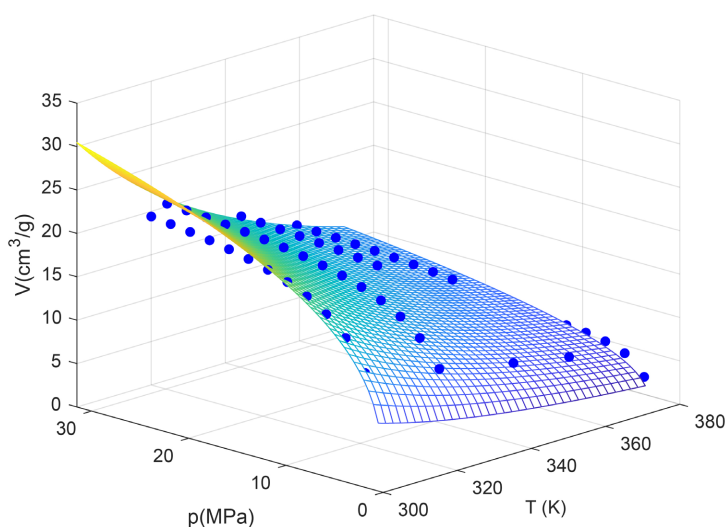


Figure 1. Measured points of lean coal and TPAE regression surface

图 1. 贫煤的实测点与 TPAE 回归曲面

从图 1 中可以看出, 所有温度的范围是 30°C 到 100°C, 压力的范围是 0 兆帕到 32 兆帕, 吸附量的上限为 30 cm^3/g 。用表 2 中相对平均误差和图 1 实测点与曲面比较图证实陕西象山贫煤的系列等温吸附实验数据完全可以用 TPAE 来描述。

4.2. 等量吸附焓

四个参数 A 、 B 、 Δ 和 β 确定以后, 可以利用方程 2 计算在固定吸附量值的前提下不同温度所对应的压力值。并按 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图。图 2 为吸附量为 $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 时的 $\ln p \sim 1/T$ 图。

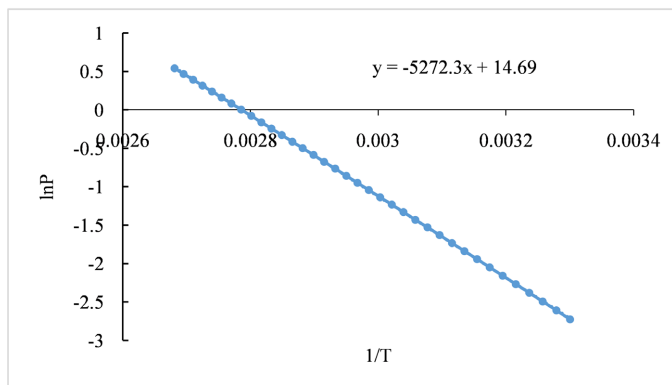


Figure 2. $\ln p \sim 1/T$ diagram of equal $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ adsorption capacity of lean coal

图 2. 贫煤的等 $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 吸附量的 $\ln p \sim 1/T$ 图

从图 2 中可以看出贫煤等 $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 吸附量的 $\ln p \sim 1/T$ 为一条斜率为负值的直线。斜率为负值说明吸附是放热过程。根据方程物理意义可以推理吸附过程是一个放热过程, 所以当温度升高时必然要增大气体的压力才能维持同样的吸附量, 即如果 $T_2 > T_1$, 则 $P_2 > P_1$ 。

4.3. 吸附等温线

吸附等温线是表示在恒温下吸附量与平衡压力之间关系的曲线。用方程 1 求得在三个不同温度下的吸附等温线, 见图 3。

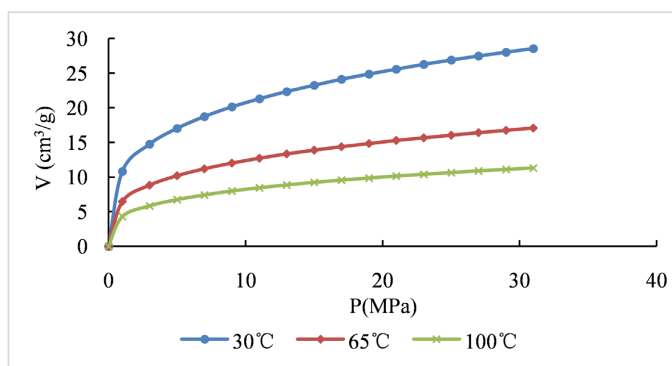


Figure 3. Adsorption isotherms at three different temperatures

图 3. 三个不同温度下的吸附等温线

在图 3 中, 在 $V = 15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 处从左往右画一条水平线。该线先交于 30°C 的吸附等温线于压力值约为 3.5 兆帕, 后交于 65°C 的吸附等温线于压力值约为 16.5 兆帕。这充分证明: 如果 $T_2 > T_1$, 则 $P_2 > P_1$ 。

4.4. 吸附等压线

吸附等压线表示在恒压下吸附量与温度之间关系的曲线。用方程 1 求得在三个不同压力下的吸附等

压线, 见图 4。

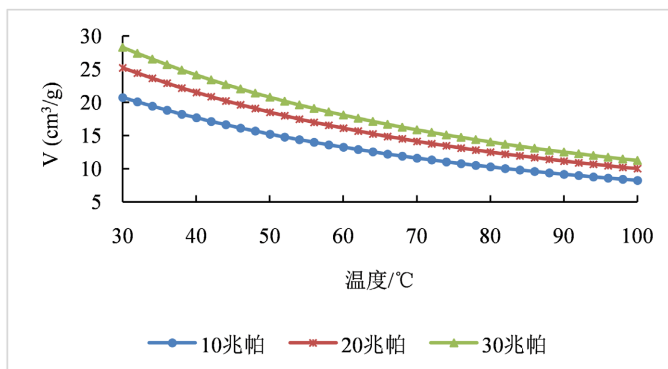


Figure 4. Adsorption isobars under three different pressures
图 4. 三个不同压力下的吸附等压线

在图 4 中, 在 $V = 15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 处从左往右画一条水平线。该线先交于的吸附等压线于 10 兆帕温度值约为 50°C , 后交于 20 兆帕温度值约为 65°C 。这还充分证明: 如果 $T_2 > T_1$, 则 $P_2 > P_1$ 。

4.5. 吸附等量线

吸附等量线表示在吸附量恒定下吸附的平衡压力与温度之间关系的曲线。用方程 2 求得在三个不同吸附量下的吸附等量线, 见图 5。

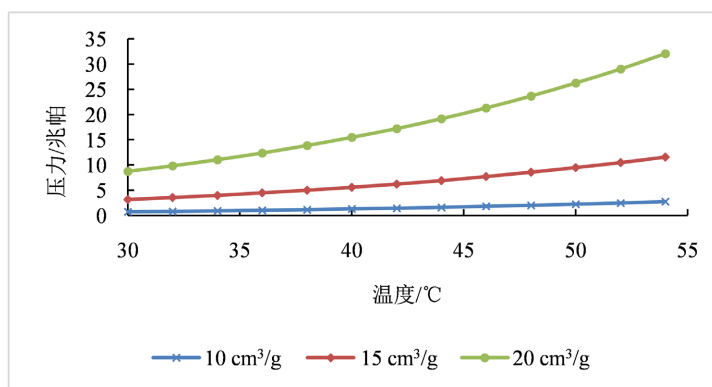


Figure 5. Adsorption isotherms under three different adsorption capacities
图 5. 三个不同吸附量下的吸附等量线

在图 5 中, $20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的吸附等量线是一条一直上升的曲线。这上升的吸附等量线证明: 如果 $T_2 > T_1$, 则 $P_2 > P_1$ 。

5. 结语

将陕西象山矿贫煤的 5 组等温吸附数据回归以求温度 - 压力 - 吸附方程中的四个待定参数 A、B、 Δ 和 β , 并用相对平均误差和实测点与拟合曲面比较图验证。

计算贫煤等 $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 吸附量时, 不同温度下的相应压力, 并做 $\ln p \sim 1/T$, 得一条斜率为负值(说明吸附是放热过程)的直线。根据克劳修斯 - 克拉佩龙定积分方程推理: 因为吸附过程是一个放热过程, 所以在

高温情况下, 要想维持同样的吸附量, 必须增大气体的压力, 即如果 $T_2 > T_1$, 则 $P_2 > P_1$ 。并分别用等压、等温、等量吸附线证明。

参考文献

- [1] 赵丽娟, 秦勇, Geoff Wang, 等. 高温高压条件下深部煤层气吸附行为[J]. 高校地质学报, 2013, 19(4): 648-654.
- [2] 马东明, 张遂安, 蔺亚兵. 煤的等温吸附解吸实验及其精确拟合[J]. 煤炭学报, 2011, 36(3): 476-480.
- [3] 傅雪海, 秦勇, 权彪, 等. 中煤级煤吸附甲烷的物理模拟与数值模拟研究[J]. 地质学报, 2008, 82(10): 1368-1371.
- [4] 秦勇, 申建, 王宝文, 等. 深部煤层气成藏效应及其耦合关系[J]. 石油学报, 2012, 33(1): 48-54.
- [5] 申建, 秦勇, 傅雪海, 等. 深部煤层气成藏条件特殊性及其临界深度探讨[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(9): 1470-1476.
- [6] 李东, 郝静远. 无机膜气体分离的温度-压力-渗透率方程及其在吸附上的应用[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(4): 127-131.
- [7] 李东, 张学梅, 马青华, 郝静远. 基于煤岩分析及温度-压力-吸附量方程预测煤层气量的软件 V1.0 [CP/CD]. 著作权登记号: 2019SR0722572.
- [8] 李东, 张学梅, 郝静远, 马青华. 基于吸附验证的煤层气含量的可行性研究[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 27-31.
- [9] 张学梅, 李东. 变温变压下煤层气吸附量的预测[J]. 化工进展, 2018, 37(s1): 63-66.
- [10] 张学梅, 马青华, 郝静远, 等. 努尔森扩散对崔家沟煤温度压力吸附所作贡献的数值分析[J]. 煤质技术, 2019, 34(3): 20-22.
- [11] 李东, 张学梅, 郝静远, 等. 温度-压力-吸附方程在计算煤岩等量吸附焓的应用[J]. 化工进展, 2019, 38(s1): 104-109.
- [12] 张学梅, 李东, 马青华, 等. 单位等量解吸焓对煤与瓦斯突出综合作用假说的补充[J]. 煤矿安全, 2021, 52(7): 155-161.
- [13] 李东, 郝静远, 张学梅, 等. 陕西焦坪崔家沟煤岩吸附热力学特征分析[J]. 低温与特气, 2018, 36(1): 16-19.
- [14] 李东, 郝静远, 张学梅, 马青华. 温度-压力-吸附方程回归样本集的建立与计算-以陕西焦坪崔家沟煤为例[J]. 非常规油气, 2018, 5(2): 46-49.