

煤层气解吸特征的实验研究

马东民¹⁾, 韦波²⁾, 蔡忠勇³⁾

1) 西安科技大学地质与环境学院, 西安, 710054;

2) 新疆煤田地质局, 乌鲁木齐, 830091;

3) 新疆煤田灭火工程处, 乌鲁木齐, 830063

内容提要:利用液固吸附的一般实验发现煤的孔隙分布不均, 中高阶煤以 0.8~15 nm 孔径为主要优势。小孔表面曲率变化较大, 孔径变化可用 Weibull 不对称函数表示, 进而推导气固吸附方程。通过对山西晋城寺河 3[#] 煤、陕西韩城象山 3[#] 煤、新疆六道湾 43[#] 煤的等温吸附解吸实验并利用 SPSS 软件进行数据拟合, 发现其 r^2 皆大于 Langmuir 方程的拟合效果, 所以利用 Weibull 函数来表征煤层气的解吸过程有利于指导煤层气排采实践。

关键词:煤; 煤层气; 解吸特征; 实验研究

排水—降压—解吸是煤层气生产的基本阶段。煤层气吸附作用过程的实验研究较多, 可以用 Langmuir 方程近似描述(傅雪海等, 2004), 而对解吸作用过程研究较少(钟玲文, 2004; 马东民, 2004)。通过煤的炭化、活化实验分析表明煤基中孔隙主要以微孔与过渡孔构成, 孔隙越小, 其孔隙表面曲率变化越大, 这与 Langmuir 方程假设的吸附表面不一致(聂百胜等, 2004)。同时利用 AST-1000 型煤层气吸附解吸仿真实验仪进行实验时发现:解吸曲线图直观表明解吸曲线与吸附曲线不重合, 同时利用 SPSS(统计回归软件)进行数据分析也表明甲烷在煤体中吸附与解吸的最大值、吸附焓变不同, 这与现实认识产生矛盾。如何正确地描述解吸作用成为一个核心问题。

1 实验材料及设备

样品来源:山西晋城寺河煤矿 3[#] 煤; 陕西韩城象山 3[#] 煤; 新疆六道湾 43[#] 煤。

实验样品:衡水水条件煤样(60~80 目), 甲烷浓度 99.99%。

实验条件:温度 30℃, 实验压力点控制在 8.5 MPa 左右。

实验设备:AST-1000 煤层气等温吸附/解吸仿真实验仪。

样品制备:按照《煤的高压等温吸附(容量法)实

验方法》(GB/T19560-2004)制备。

2 实验结果

2.1 表面分析与孔结构分析

利用煤对碘和亚甲基兰的吸附值分析、BET 比表面积分析是了解煤的孔隙构成的重要途径, 按照微孔填充理论求取了分析样品的平均孔直径, 结果显示从原煤样、炭化样到活化样, 样品的孔径呈逐渐减小趋势(周理, 2003), 按照 IUPAC 对孔隙的划分标准, 对测试结果利用 SPSS 软件对比表面积进行平均孔径的分布拟合, 表明山西晋城寺河煤矿无烟煤孔隙分布主要由微孔与过渡孔(小孔、中孔)构成, 0.8~15 nm 的孔径占 85% 以上, 很不均一, 而活化样的孔隙分布则主要以微孔为主。这与压汞实验结果(张遂安等, 2005)相吻合, 同时也与比表面积实验结果(表 1)相吻合。我们将原煤样、炭化样、活化样对甲烷的气-固吸附作用与传统液-固吸附实验(李侃社等, 2001)(表 2)相对比得出孔径分布的一致结果。即原煤样的平均孔径较大, 但很不均一, 炭化样品与活化样品平均孔径较小但比表面积加大, 孔径均一。

利用上述分析方法我们获得六道湾长焰煤的孔隙分布在 15~60 nm (马东民等, 2007, 李贤庆等, 2005), 以中孔为主; 韩城瘦煤孔隙分布在 0.7~20

注: 本文为国家重点基础研究发展计划“973”项目(编号 2002CB211708)和国家高技术研究发展计划“863”项目(编号 2006AA06Z236)资助成果。

收稿日期: 2008-05-07; 改回日期: 2008-08-11; 责任编辑: 周健。

作者简介: 马东民, 男, 1967 年生。博士, 副教授, 主要从事于煤、油气地质教学与科研工作。电话: 029-85583188; Email: mdm6757@126.com。

nm (马东民, 2004), 与无烟煤实验结果表现一致 (马东民等, 2007)。

表 1 山西晋城寺河煤矿 3# 煤的表面分析结果

Table 1 Surface area experimental result of the No. 3 coal of Sihe coal mining in Jincheng, Shanxi

项目	煤样	炭化样	活化样
Langmuir 吸附量(mL/g)	0.08534	0.2463	121.11
BET 吸附量(mL/g)	0.1134	0.2835	105.6
D(A)吸附量(mL/g)	0.1751	0.4765	143.6
Langmuir 比表面积(m ² /g)	0.3721	1.071	526.9
BET 比表面积(m ² /g)	0.4933	1.233	459.4
D(A)比表面积(m ² /g)	0.7616	2.073	624.7

表 2 山西晋城寺河煤矿 3# 煤对碘和亚甲基蓝的吸附值

Table 2 Iodine and methylene blue adsorption number of the No. 3 coal in Sihe coal mining, Jincheng, Shanxi

样品	碘吸附值 (mg/g)	亚甲基蓝吸附值 (mg/g)	D-R-A 平均孔直径 (nm)
原煤样	234.83	28.81	3.054
炭化样	254.65	29.42	2.722
活化样	667.84	69.53	1.620

2.2 吸附解吸实验

为了解煤的吸附解吸过程行为, 我们进行了 3 个不同煤阶煤对甲烷的等温吸附解吸实验, 最高实验压力控制在 8.5 MPa 以内。结果见图 1a、图 2a、图 3a。

3 数学模型

以上实验可以看出: 其一, 煤的孔隙以中孔、小

孔、微孔构成, 孔隙分布不均且变化较大, 可以用孔径呈不对称分布的 Weibull 函数描述; 其二, 解吸过程与吸附过程不可逆, 引起这种变化的核心因素是我们分析的重点。

3.1 模型概念

(1)半孔宽 r : 煤为多孔固体, 通常具有不规则的孔结构, 很难对孔的几何特征作出确切的描述。一般用半孔宽 r 表征孔的尺寸。尽管影响吸附量的因素很多, 但决定性因素还是吸附质与吸附剂之间在分子尺度上的作用强度, 而此强度则基本上是由孔尺寸决定。由 Lenard-Jones 势函数可知, 表面覆盖过程一定从最小孔开始到最大孔的煤基外表面。因此, 在给定的平衡条件(t, p)一定存在一个临界值 r_c , 使得一切 $r < r_c$ (r_c 为气体吸附质与固体吸附剂临界作用距离)的孔被吸附质分子覆盖, 而一切 $r > r_c$ 的孔尚未覆盖。平衡条件下的表面覆盖率可由吸附剂的孔分布(PSD)决定。任何微孔吸附剂的孔分布信息都是从吸附数据得到的, 由于表面拓扑特征与甲烷分子与煤的吸附势的复合作用, PSD 的反映实际上并不是吸附剂的纯几何特征, 而是其表面的能量分布不均匀性。所以尽管孔分布是几何对称的, 对于吸附的有效孔分布还可能是不对称的。常表现在小孔部分较陡、大孔方向上缓慢倾斜。

(2)半孔宽 r 的分布函数: 半孔宽 r 的微分分布函数用非对称分布的 Weibull 函数表示:

当 $r \geq r_a$ 时,

$$f(r) = \frac{q}{a}(r - r_a)^{q-1} \exp\left[-\frac{(r - r_a)^q}{a}\right] \tag{1}$$

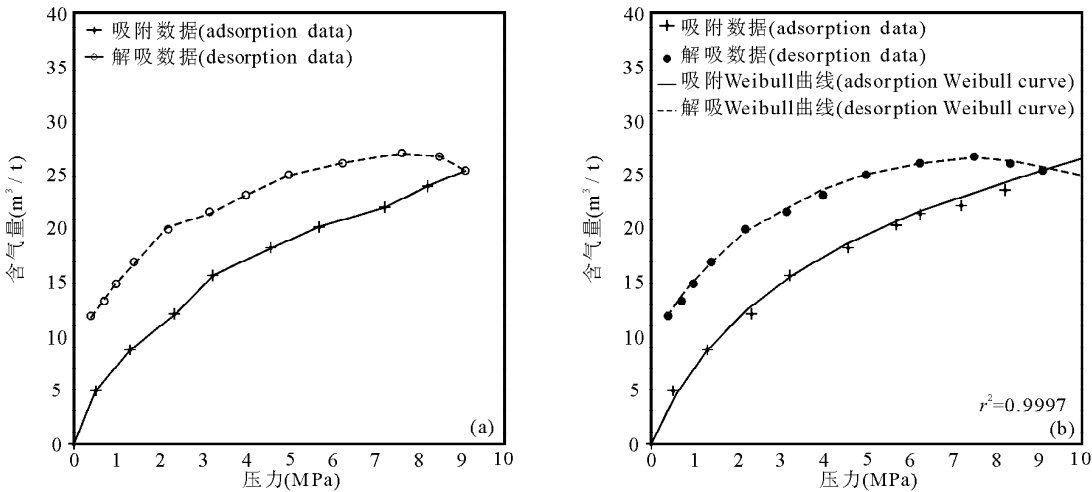


图 1 山西晋城寺河 3# WYM 平衡水(7.98%)煤样 30℃等温吸附解吸实验曲线(a)与 Weibull 函数拟合(b)
Fig.1 The isothermal adsorption and desorption experiment curve (a) of the balance vapor coal of WYM in Sihe mine No. 3 coal and Weibull function fitting curve (b)

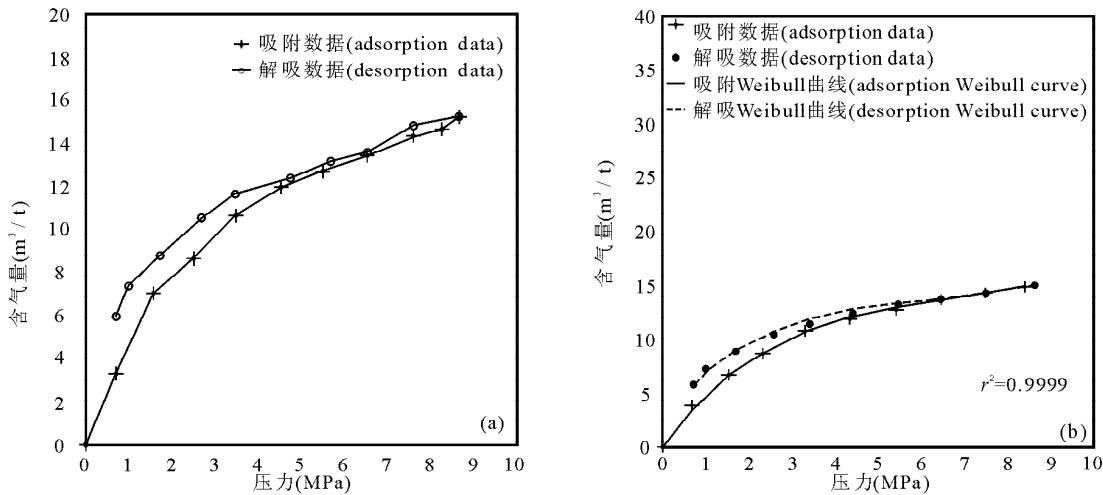


图 2 陕西象山 3[#] SM 平衡水(8.06%)煤样 30℃等温吸附解吸实验曲线(a)与 Weibull 函数拟合(b)
Fig. 2 The isothermal adsorption and desorption experiment curve (a) of the balance vapor coal of SM in Xiangshan mine No. 3 coal and Weibull function fitting curve (b)

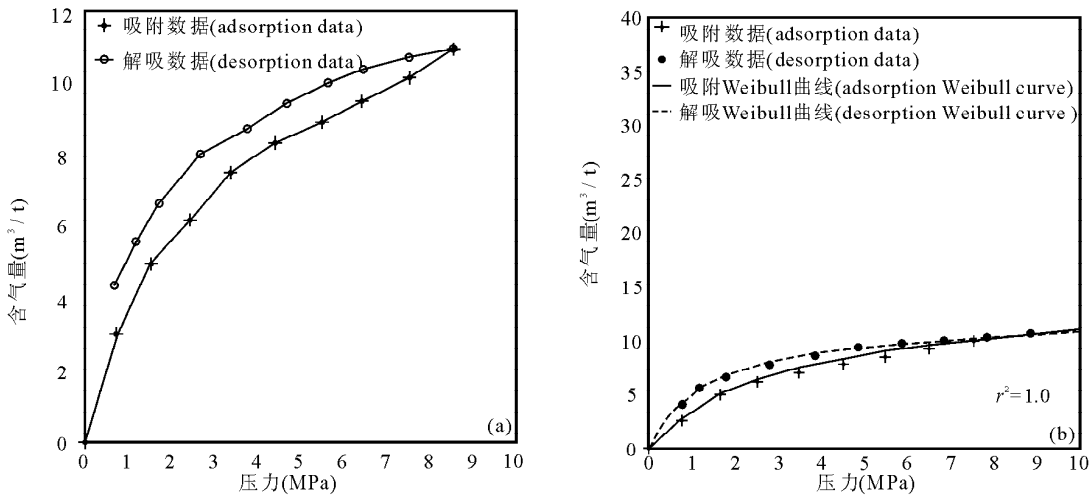


图 3 新疆六道湾煤矿 43[#] CYM 平衡水(9.37%)煤样 30℃等温吸附解吸实验曲线(a)与 Weibull 拟合(b)
Fig. 3 The isothermal adsorption and desorption experiment curve (a) of the balance vapor coal of CYM in Liudaowan coal mine No. 43 coal and Weibull function fitting curve (b)

当 $r < r_a$ 时, $f(r) = 0$ (2)
 q, a 为与吸附作用有关的常数; r_a 是吸附质(CH_4)分子直径。

3.2 数学模型

对于给定的平衡条件(t, p), 存在一个确定的临界孔径 r_c 。该条件下的表面覆盖率可计算如式(3)所示:

$$\theta = \frac{\int_{r_a}^{r_c} f(r) dr}{\int_{r_a}^{\infty} f(r) dr} = \int_{r_a}^{r_c} f(r) dr \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{则: } \theta &= - \int_{r_a}^{r_c} d \exp \left[- \frac{(r - r_a)^q}{a} \right] \\ &= 1 - \exp \left[- \frac{(r_c - r_a)^q}{a} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

如果温度恒定, 则给定的吸附质-吸附剂系统的 r_c 值仅由压力决定。

假设 $(r_c - r_a) \propto p$, 于是式(4)积分为(5):
 $\theta = 1 - \exp(-bp^q)$ (5)

b 是与吸附焓变有关的常数。
如果覆盖度为 θ 时吸附量是 n , 则在 $\theta = 1$ 时为饱吸附, 吸附量为 n_0 :
 $n = n_0 [1 - \exp(-bp^q)]$ (6)

可见:高压条件下, $n=n_0$ 。
 p 趋于 0 时,
$$n \approx n_0[1 - (1 - bp^q)] = Kp^q \quad (7)$$
 K 为最大吸附量 n_0 与吸附焓变有关的常数 b 之积。

3.3 模型分析

对于均匀表面, $n \propto p$ 。
对于非均匀表面, $n \propto p^q, (0 < q < 1)$ 。尽管式(5)、(6)不回归 Henry 定律,但更为合理;式(6)形似 Freundlich 方程,但 Freundlich 方程仅限于低压区。式(5)看来与 Jovanovich 方程相似,但并不是一回事。

Misra 比较了 Jovanovich 方程、Langmuir 方程和 Henry 定律的异同,指出它们均可从下述微分式(7)导出:

$$\frac{d\theta}{dp} = c(1 - \theta)^k \quad (8)$$

式中 θ 为气体分子在固体表面的覆盖度, c 为常数, k 为吸附作用的表征层数。

当 $k=1$ 时,式(7)变为 Jovanovich 等温吸附方程:

$$\theta = 1 - \exp(-cp) \quad (9)$$

当 $k=2$ 时,式(7)变为 Langmuir 等温吸附方程:

$$\theta = cp / (1 + cp) \quad (10)$$

当 $k=0$ 时,式(7)变为 Henry 定律。

虽然 Jovanovich 等温吸附方程与 Langmuir 等

温吸附方程都回归 Henry 定律。但是,这两个方程都不含表征吸附剂表面不均匀性的参数,因此不足以描述多孔固体上得到的实验吸附等温线。

我们的实验条件均跨越了甲烷的临界条件:温度 30℃。压力为 0~10 MPa。因此,描述实验等温线的基本模型是:

$$n = n_1^0 [1 - \exp(-bp^q)] - \left(\sum_{i=1} c_i p^i \right) \cdot \left(\sum_{j=0} c_j p^j \right) \quad (11)$$

式中, $n_1^0[1 - \exp(-bp^q)]$ 是绝对吸附量; $\left(\sum_{i=1} c_i p^i \right)$ 是气相密度; $\left(\sum_{j=0} c_j p^j \right)$ 是吸附相体积。周理等(1999)提出了从过剩吸附量确定绝对吸附量的方法,其中吸附相体积可以计算: $V_a = \frac{n_1 - n}{\rho_s}$ 。

样品缸中样品的质量确定, n 与 n_0 就是样品的含气量 V 与饱和含气量 V_0 。由于吸附过程与解吸过程中,吸附体系的 b 值差异导致最大吸附量与最大解吸量不同,因此其意义明确。而 Langmuir 方程中也有最大吸附量的 a 值,但 b 值的意义不清,同时 Langmuir 方程不能描述解吸作用的变化。

4 实验数据的数学拟合

对于实验数据,利用 SPSS 软件进行 Weibull 函数拟合。结果见表 3。数据拟合效果如图 1b、图 2b、图 3b。

表 3 Weibull 函数拟合结果
Table 3 Weibull asymmetry fuction of adsorption and desorption experimental data

样品名称	吸附作用 V_a	解吸作用 V_d
寺河 3# WYM	$V_a = 97.629 \cdot (1 - e^{-0.087 \cdot p^{0.561}})$	$V_d = 29.121 \cdot (1 - e^{-0.799 \cdot p^{0.504}})$
象山 3# SM	$V_a = 26.701 \cdot (1 - e^{-0.335 \cdot p^{0.882}})$	$V_d = 18.871 \cdot (1 - e^{-0.469 \cdot p^{0.562}})$
六道湾 43# CYM	$V_a = 13.235 \cdot (1 - e^{-0.313 \cdot p^{0.759}})$	$V_d = 11.756 \cdot (1 - e^{-0.593 \cdot p^{0.647}})$

就数学拟合效果而言,针对实验数据 Weibull 函数拟合的 $r^2 \geq 0.9997$,相对误差 $\Delta < 0.5\%$,利用 SPSS 统计软件对实验数据进行 Langmuir 方程拟合,可信度与相对误差皆较大,对应的最大含气量值最高相差 5 m³。

5 结论

(1)煤层气吸附解吸作用的数学模型为 Weibull 函数式,其中参数 V_0 、 b 值意义明确, b 值可以用物理化学实验得到。

(2)解吸过程与吸附过程不可逆,解吸过程的最大含气量 V_d 小于吸附过程的最大含气量 V_a ,原因是其吸附热 b_a 值比解吸过程吸附热 b_d 值大。

(3)影响 b 值的因素为温度、压力、表面活化能,对影响 b 值的因素分析可以将解吸作用划分为降压、升温、置换、扩散、电磁场诱发解吸与煤层开采扰动解吸等类型。

(4)解吸量的计算应该用解吸过程的 Weibull 方程进行: $V = V_0 - V_d$ 。同样由拟合曲线可以看出随着煤变质程度的提高吸附量增大的一般特点,但

是随着压力降低解吸作用的进行,不同变质程度的煤其最大的解吸量分布在不同的压力段,这对煤层气开采的工作制度制定十分重要。

(5)将解吸作用的理论研究应用于储层模拟能有效指导生产。

参 考 文 献

傅雪海,秦勇,姜波,韦重韬. 2004. 高煤级煤储层煤层气产能"瓶颈"问题研究. 地质论评, (5):33~35.

李佩社,周安宁. 2001. 煤基材料研究进展. 高分子材料科学与工程, 17(4):19~22.

李贤庆,肖贤明,米敬奎,等. 2005. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩生成甲烷的动力学参数及其应用. 地质学报, 79(1):133~142.

马东民. 2004. 煤的吸附性能研究. 北京科技大学学报, 26(2):1~3.

马东民,温兴宏. 2007. 无烟煤对 CH₄ 等温吸附解吸特性实验研究. 煤田地质与勘探, 35(2):25~27.

聂百胜,何学秋,王恩元,等. 2004. 煤吸附水的微观机理. 中国矿业大学学报, 33(4):379~384.

张遂安,叶建平,唐书恒,等. 2005. 煤对甲烷气体吸附解吸机理的可逆性实验研究. 天然气工业, 25(1):44~49.

钟玲文. 2004. 煤的吸附性能及影响因素. 地球科学, 29(3):327~334.

周理,吕昌忠,王怡林,等. 1999. 述评超临界温度气体在多孔固体上的物理吸附. 化学进展, 11(3):221~22.

周理. 2003. 气体燃料与天然气储存技术的最新进展. 科学导报. (3): 58~60.

Experimental Study of Coalbed Methane Desorption

MA Dongmin¹⁾, WEI Bo²⁾, CAI Zhongyong³⁾

- 1) *Geology and Environment Department of Xi'an Science and Technology University, Xi'an, 710054;*
- 2) *Xinjiang Bureau of Coalfield Geology, Ürümqi, 830091;*
- 3) *Coalfield Fire Fighting Extinguishing Department of Xinjiang, Ürümqi, 830063*

Abstract

Based on the experiments of liquid-solid adsorption, the uneven pore structure in coal has been found. The pore size of medium-high rank coal mainly ranges from 0.8 nm to 1.5 nm. The surface curvature of the pore varies apparently. The variety of the pore size can be indicated by Weibull asymmetry fuction, with which liquid-solid adsorption equation can be derived. Based on the adsorption-desorption isotherm experiments of No. 3 Jinchengshi River Coal Mine, No. 3 Xiangshan Coal Mine in Ancheng and No. 43 Liudaowan Coal Mine in Xinjiang, and the data are fitted by SPSS, so if *r* generally exceeds the fitting effects of Langmuir equation, the guidance of CBM production can be facilitated.

Key words: coal; coalbed methane; adsorption-desorption characteristics