



您可能感兴趣的文章、专题：

盘点《煤炭学报》2020年热点论文

《煤炭学报》2021年第1期

“新锐科学家”专题

“深部岩体力学与开采理论”专题

“煤加工与洁净化工技术”专题

“黄河流域矿区生态保护与可持续发展”专题

“煤矿热动力灾害防控技术与装备”专题

“煤矿快速智能掘进理论与技术”专题

“煤系天然气聚集理论与勘探开发技术”专题

“低品质煤浮选过程强化”专题

微孔填充——煤中甲烷的主要赋存形式

程远平^{1,2}, 胡彪^{1,2}

(1. 中国矿业大学 安全工程学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 煤矿瓦斯治理国家工程研究中心, 江苏 徐州 221116)

摘要:煤中甲烷赋存形式是其吸附能力的表征,也是其扩散和渗透特性研究的基础,厘清煤中甲烷赋存形式对煤矿瓦斯抽采和灾害防治具有重要意义。运用低压氮气和低压二氧化碳吸附法对不同变质程度的6个煤样微观孔隙结构进行定量分析,基于微孔填充和单层吸附理论研究煤中甲烷极限吸附平衡状态,建立表征煤样甲烷吸附能力的量化方法,最后通过甲烷极限吸附实验结果验证理论结果的可靠性,获得甲烷在煤储层不同尺度孔隙结构中的赋存特征及其吸附能力的控制因素。结果表明:煤中0.38~1.50 nm孔隙结构的甲烷吸附能力受限于微孔孔容,而大于1.50 nm孔隙结构的甲烷吸附能力受孔隙表面积控制;6个煤样的孔隙结构中微孔孔容为0.028~0.065 cm³/g、占66.1%~96.6%,微孔比表面积为75.4~197.3 m²/g、占82.8%~98.2%;微孔填充计算的甲烷吸附量为14.50~32.27 cm³/g,孔隙外表面积计算的甲烷吸附量为0.10~7.31 cm³/g,计算的甲烷极限吸附量为14.60~33.35 cm³/g;通过实验获得的甲烷极限吸附量为13.30~35.75 cm³/g,与理论计算结果具有较好的相关性;说明煤中甲烷主要以微孔填充形式吸附在微孔孔隙中,5个煤样以微孔填充形式吸附的甲烷量超过极限吸附量的91%以上,0.38~0.76 nm微孔结构提供的甲烷吸附能力占总吸附能力的41.27%~55.32%;仅XQ煤样由于外比表面积的吸附作用,使其微孔填充形式吸附的甲烷量为极限吸附量的73.74%,0.38~0.76 nm微孔结构提供的甲烷吸附能力占总吸附能力的37.51%。

关键词:孔隙特征;甲烷;吸附;微孔填充;单层吸附**中图分类号:**P618.11 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2021)09-2933-16

Main occurrence form of methane in coal: Micropore filling

CHENG Yuanping^{1,2}, HU Biao^{1,2}

(1. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. National Engineering Research Center for Coal Mine Gas Control, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The form of methane storage in coal is the characterization of its adsorption capacity and the basis of methane diffusion and seepage studies. Therefore, clarifying the form of methane storage in coal is of great significance to coal mine gas extraction and disaster prevention. Based on low pressure N₂ adsorption and low pressure CO₂ adsorption experiments, the quantitative analyses were performed on investigating microscopic pore structures of six coal samples with different metamorphisms. A methodology for quantitatively characterizing the methane adsorption capacity of coal samples was proposed according to the investigation on the optimal adsorption equilibrium of methane in coal based on

收稿日期:2020-07-16 修回日期:2020-09-24 责任编辑:韩晋平 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2020.1214

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874294,52034008)

作者简介:程远平(1962—),男,吉林集安人,教授,博士生导师。E-mail:ypc620924@163.com

通讯作者:胡彪(1995—),男,四川广安人,博士研究生。E-mail:hubbiao@cumt.edu.cn

引用格式:程远平,胡彪.微孔填充——煤中甲烷的主要赋存形式[J].煤炭学报,2021,46(9):2933-2948.

CHENG Yuanping, HU Biao. Main occurrence form of methane in coal: Micropore filling[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(9): 2933-2948.



移动阅读

the theory of micropore filling and monolayer adsorption. The reliability of the theoretical results was then verified by the optimal methane adsorption experiments and the characteristics of methane occurrence in the pore structure of different scales in coal reservoirs and the control factors of its adsorption capacity were obtained. The study reveals that the methane adsorption capacity of the 0.38–1.50 nm pores in coal is mainly restricted by the micropore volume, as for the pores exceeding 1.5 nm, the methane adsorption capacity is controlled by the pores' external surface area. The volume of micropores of the six samples is 0.028–0.065 cm³/g, contributing 66.1%–96.6% of the total pore volume, and the specific surface area of the micropores of the six samples is 75.4–197.3 m²/g, contributing 82.8%–98.2% of the total specific surface area. The adsorption capacity calculated through the micropore filling methodology, the external surface area of micropores and theoretical optimal adsorption is 14.50–32.27, 0.01–7.31 and 16.13–33.35 cm³/g, respectively. The optimal adsorption capacity obtained through the experiments is 13.30–35.75 cm³/g, which displays a good correlation with the theoretical calculations. The evidence above indicates that the methane in coal is mainly stored through the form of micropore filling. Five out of the six investigated samples' methane adsorption amount through micropore filling exceed 91% of the optimal adsorption capacity, where the methane adsorption in the 0.38–0.76 nm microporous structure accounts for 41.27%–55.32% of the total amount. As an exception the methane adsorption amount through micropore filling of XQ sample contributes 72.73% of the optimal adsorption capacity due to its adsorption on the external surface, where the methane adsorption in the 0.38–0.76 nm microporous structure accounts for 37.51% of the total amount.

Key words: pore characteristics; methane; adsorption; microporous filling; monolayer adsorption

煤是由包含孔隙的煤基质和切割煤基质的裂隙组成的^[1],煤层甲烷在煤的“双重孔裂隙结构”中主要以吸附态和游离态形式存在;同时,煤基质内部可能还“固溶”了部分吸收态甲烷^[2]。其中,游离态甲烷储存在孔裂隙结构的空隙中,其行为可用波义耳定律和气体动力学理论来描述;与游离态和吸收态甲烷相比,吸附态甲烷占煤储层甲烷的80%~90%^[3],其行为可用单层吸附理论和微孔填充理论等进行描述^[4-7]。在煤炭资源开采前抽采甲烷并加以利用,既能减少环境污染,也能降低煤炭开采的危险性,同时获得清洁能源,具有“环境、安全、能源”三重效益^[8]。而煤中甲烷运移产出一般经历3个阶段,抽采初期储层甲烷压力降低使得吸附态甲烷解吸到煤基质孔隙中,在浓度梯度驱动下通过煤基质孔隙结构扩散到裂隙系统,最终甲烷在压力梯度驱动下渗流运移到抽采钻孔或抽采井中^[9]。因此,煤储层甲烷赋存形式是其吸附能力的表征,也是其扩散和渗透特性研究的基础,厘清煤中甲烷赋存形式对煤矿瓦斯抽采和灾害防治具有重要意义。

由于煤层甲烷赋存特征的重要性,学者们对甲烷的吸附特性及其控制因素进行了大量的研究。MOORE等^[10-11]认为甲烷主要通过吸附作用储存在煤的孔隙表面,因此煤储层甲烷吸附能力的控制因素是其表面积而非孔隙体积。TAO等^[12]通过比较低阶煤朗缪尔体积(V_L)和Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法得到的比表面积(S_{BET}),发现甲烷吸附能力

与 S_{BET} 之间并没有很好的相关性。BYAMBA等^[13]通过低压氮气吸附法同样发现无烟煤甲烷吸附能力不全随 S_{BET} 的增加而增加,认为比表面积不是控制其甲烷吸附能力的主要因素。WANG等^[14]通过压汞法、低压氮气和二氧化碳吸附实验结果发现2 nm以下微孔结构在总孔隙比表面积($S_{\text{总}}$)中占据了绝大部分,同时甲烷吸附能力随着微孔孔容($V_{\text{微}}$)和微孔比表面积($S_{\text{微}}$)的增大而增大,得出微孔结构是影响其甲烷吸附能力的主导因素。此外,LOZANO-CAS-TELLO等^[15]还通过比较样品甲烷吸附能力与其孔隙特征参数之间的关系,发现微孔孔容和微孔孔径分布特征共同影响着煤的甲烷吸附能力。以往研究中主要存在以下3点不足:①孔隙特征参数与甲烷吸附能力之间的对比多为定性研究,2者之间未建立定量关系;②常常忽略孔隙测试方法本身的局限性^[16],如低压氮气吸附法无法准确表征微孔孔隙特征,而二氧化碳吸附法则无法表征大于微孔尺度的孔隙结构;此外由气体分子动力学直径可知,微孔结构还包含甲烷分子无法进入的孔隙(0.33~0.38 nm)^[17];③忽略了甲烷分子在不同孔隙结构中的吸附形式,将不同测试分析方法所获得的孔隙特征参数直接相加后进行对比。

因此,为建立煤中宏观甲烷吸附能力与微观孔隙结构参量之间的定量关系,探究煤中甲烷的吸附形式以及控制其吸附能力的本质因素,笔者采用低压氮气和二氧化碳吸附法对煤样的微观孔隙结构进行定量

化分析,基于微孔填充和单层吸附理论对煤中甲烷分子的吸附行为进行分析;通过假设煤基质孔隙结构中甲烷吸附达到极限平衡状态时的赋存形式,将吸附态甲烷分子分为微孔填充和单层吸附两部分,然后再根据孔隙尺度和甲烷分子主要受力情况对微孔填充吸附区域再进行细分,最终使用煤的微观孔隙量化结果对其宏观甲烷吸附能力进行定量计算。在此基础上,通过甲烷极限吸附实验结果验证理论结果的可靠性。

1 研究方法

1.1 煤样制备

实验煤样分别采自大宁煤矿3号煤层、小青煤矿15号煤层、祁南煤矿3号煤层、桃园煤矿8号煤层、平煤八矿15号煤层和海石湾煤矿B煤层,取得的新鲜煤样按照GB/T 474制取粒度为0.18~0.25 mm(60~80目)和小于0.18 mm粒度的煤样。使用长沙开元仪器有限公司制造的全自动工业分析仪5E-MAG6600按照GB/T 212测试小于0.18 mm粒度煤样的空气干燥基水分(M_{ad})、干燥基灰分(A_d)、干燥无灰基挥发分(V_{daf})和空气干燥基固定碳(FC_{ad});使用显微镜光度计按照GB/T6948测试煤样的镜质组平均最大反射率(R_{max}^o),测试结果见表1。试验样品包含了气煤、肥煤和无烟煤等中高阶煤种,其中XQ煤样所含水分较高,60℃条件下干燥48 h后的重复试验结果表明,推测其所含水分主要是煤本身所含结合水。

表1 试验煤样基础参数

Table 1 Basic parameters of coal samples %

编号	煤矿	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{ad}	R_{max}^o
DN	大宁煤矿	1.94	9.28	7.05	82.54	2.89
XQ	小青煤矿	4.04	11.16	37.61	52.91	0.81
TY	桃源煤矿	1.82	19.94	36.31	49.84	0.82
QN	祁南煤矿	1.38	12.07	37.84	53.81	0.79
PB	平煤八矿	1.13	21.73	32.45	52.12	0.92
HSW	海石湾煤矿	0.95	5.88	40.98	55.00	0.73

1.2 煤的孔隙测定方法

1.2.1 煤的孔隙测定仪器

煤的孔隙测试方法大致可分为流态法和光电辐射法两类^[18],其中流态法主要有压汞法、物理吸附法(常用的测试探针有 N_2 、 CO_2 和Ar)、氦气比重瓶测定法、核磁法;光电辐射法主要包含光学显微镜、扫描显微镜、透射显微镜、小角散射、CT扫描等技术。这些方法中,压汞法和物理吸附法能够准确量化固体

多孔介质中的开放性孔隙结构,具有经济、高效和使用范围广等特点。由于压汞法在超高压测试过程中可能会对50 nm以下孔隙结构产生破坏^[19-20],以及氮气分子在77 K条件下远低于二氧化碳分子在273 K条件下的活化扩散速率,使得低压氮气吸附法无法对小于0.7 nm的孔隙进行准确表征^[21-22],因此笔者采用低压氮气和二氧化碳吸附法对煤的孔隙结构进行综合量化分析。测试仪器为美国康塔仪器公司(Quantachrome)生产的Autosorb-iQ₂型全自动比表面和孔径分布分析仪。试验开始前将0.18~0.25 mm煤样置于脱气站通过涡轮分子泵进行干燥脱气处理,设置脱气温度为110℃,脱气时间为10 h。将装有煤样的样品管分别置于液氮(77 K)杜瓦瓶和冰水浴(273 K)中,测试相对压力(P/P_0)在0.001~0.995内的氮气吸附/脱附等温线和 P/P_0 在0.000 1~0.028 9内的二氧化碳吸附等温线,具体测试参数设置见表2。其中 P 为气体的绝对压力,MPa; P_0 为气体的饱和蒸气压力,MPa;吸附平衡时间(t_{AE})表示 t 时间内压力变化小于0.608 mmHg(0.081 1 kPa)时认为吸附达到平衡状态,从而结束该吸附点的测试进入下一个吸附测试循环。

表2 低压氮气和二氧化碳吸附法的测试参数设置

Table 2 Parameter settings of low-pressure N_2 and CO_2 adsorption test

测试探针	测试条件	参数设置
N_2	P/P_0	0.001~0.995(P_0 约为0.101 3 MPa)
	t_{AE}/min	4
	T/K	77(液氮浴)
CO_2	P/P_0	0.000 1~0.028 9(P_0 约为3.493 0 MPa)
	t_{AE}/min	4
	T/K	273(冰水浴)

1.2.2 煤的孔隙参数表征方法

常用于研究煤样吸附等温线数据分析方法主要有D-A法、D-R法、BET法、Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法、分形理论(Fractal Dimension, FD)、密度泛函理论(Density functional theory, DFT)和蒙特卡罗模拟(Monte Carlo simulation, MC)。使用康塔仪器公司数据还原软件(版本4.0)对低压氮气和二氧化碳吸附等温线数据进行处理,其自带的分析方法、分析对象、分析范围和应用范围见表3。其中,PSD表示孔径分布;MPS表示最可几孔径;FD表示分形维数;APS表示平均孔径;AN表示吸附能。

表 3 常用的低压氮气和二氧化碳吸附等温线数据分析方法及其应用范围^[23-26]Table 3 Common analysis methods and their application scopes of low-pressure N₂ and CO₂ adsorption isotherm data^[23-26]

测试探针	分析方法	分析对象	分析范围/nm	P/P ₀
N ₂	BET	SSA	—	0.05~0.35
	BJH	PSD, PV, SSA 和 MPS	2~350	≥0.20
	DFT	PSD, PV, SSA 和 MPS	0.7~30.0	—
	FD	FD	—	>0.35
CO ₂	DFT	PSD, PV, SSA 和 MPS	0.33~1.47	—
	DA	PSD, PV 和 MPS	0.02~5.98	10 ⁻⁴ ~10 ⁻¹
	DR	AN, PV, SSA 和 APS	—	10 ⁻⁴ ~10 ⁻¹
	MC	PSD	0.33~1.47	—

笔者采用近年来获得较大发展的 DFT 方法处理低压氮气和二氧化碳吸附等温线数据,结合传统的 BET 方法分析低压氮气吸附等温线数据,对煤的开放孔隙结构进行综合定量化分析。其中, DFT 方法在分子水平和宏观方法之间架起了桥梁^[27-28],考虑吸附质之间,以及吸附剂与吸附质之间的作用能,将整个吸附质与吸附剂之间的作用最终归结为热力学的势能最小原则。经过适当的热力学假设,提出热力学模型,模型孔隙中的吸附等温线是根据吸附质-吸附剂和吸附剂-吸附质间相互作用的分子势能确定的。这些微观方法确定的等温线与固体多孔介质的吸附实验等温线之间的关系可以用广义吸附等温线方程来解释^[29-30]:

$$N(P/P_0) = \sum_{W_{\min}}^{W_{\max}} N(P/P_0, W) f(W) dW \quad (1)$$

式中, $N(P/P_0)$ 为实验吸附等温线; W 为孔宽; $N(P/P_0, W)$ 为单孔宽为 W 的吸附等温线; $f(W)$ 为孔径分布函数。

式(1)反映了总等温线由若干个独立的“单一孔隙”等温线乘以它们在一定孔径范围内的相对分布 $f(W)$ 。通过密度泛函理论模拟可得到给定系统(吸附剂/吸附质)的 $N(P/P_0)$ 等温线的集合。然后通过快速非负最小二乘算法对式(1)进行数值求解,获得该吸附剂的孔径分布特征。

BET 方法常被用于分析 P/P_0 在 0.05~0.35 的氮气吸附数据,此时氮气吸附经过微孔填充之后煤基质表面的不均匀性得到极大改善,处于单层吸附和多层吸附阶段。因此,根据 BET 方法获得的表面积参数(S_{BET})特指除微孔填充外所有煤基质孔隙的外表面积,包括煤样暴露在外的裂隙外表面(统称为外表面积)^[31-32]。BET 公式为

$$Q = \frac{Q_m c P}{(P_0 - P) [1 + (c - 1)(P/P_0)]} \quad (2)$$

其中, Q 为吸附量; Q_m 为吸附剂表面铺满单分子层气体分子的吸附量; c 为与吸附热相关的常数。将 BET 吸附等温式转换为线性方程形式:

$$\frac{P}{Q(P_0 - P)} = \frac{1}{Q_m c} + \frac{c - 1}{Q_m c} \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

以 $P/[Q(P_0 - P)]$ 对 P/P_0 作图,线性拟合获得回归直线方程的截距 $1/(Q_m c)$ 和斜率 $(c - 1)/(Q_m c)$, 可求得常数 c 和 Q_m 。

$$S_{\text{BET}} = \frac{Q_m N_a a_{\text{es}}(N_2)}{M(N_2)} \quad (4)$$

式中, N_a 为阿伏伽德罗常数,取 6.022×10^{23} ; $a_{\text{es}}(N_2)$ 为 1 个氮气分子在煤表面所占的等效面积,取 0.162 nm^2 ^[33]; $M(N_2)$ 为氮气的相对分子质量。

1.3 煤的甲烷吸附实验方法

1.3.1 煤的甲烷吸附测定仪器

甲烷吸附测试方法主要分为容量法和重量法 2 种^[34],其中容量法是根据测试容器的体积与气体压力之间的变化关系计算煤样吸附甲烷的量^[24];而重量法则是通过高精度天平直接测试煤样在吸附过程中质量的变化获得不同平衡压力条件下煤样吸附甲烷的量^[35]。笔者使用江苏珂地石油仪器有限公司生产的煤体瓦斯吸附与解吸动力学实验系统 KDXJ II 按照 GB/T 19560 测试粒度 0.18~0.25 mm 煤样在 30 ℃ 温度下的甲烷高压等温吸附曲线,实验装置与测试原理如图 1 所示^[24]。实验前将煤样置于红外干燥箱中进行干燥处理,设置干燥温度为 60 ℃,干燥时间为 48 h;干燥后将 60 g 煤样转移至实验系统的吸附罐中,使用分子泵对吸附罐进行真空处理,之后通入氦气对罐中死空间体积进行测试,然后重复真空过程后进行甲烷高压等温吸附曲线的测试。

煤样在第 i 个测试循环过程中对甲烷气体的吸附量是参考罐与吸附罐连通前罐内游离态甲烷气体(n_i^0)和连通后煤样吸附达到平衡状态后罐内游离态甲烷气体(n_i^1)之差,即为样品在第 i 个测试循环过程中对甲烷的吸附量 $n_{\text{ad},i}$:

$$n_{\text{ad},i} = n_i^0 - n_i^1 \quad (5)$$

$$n_i^0 = \frac{P_{\text{re},i}^0 V_{\text{re}}}{Z_{\text{re},i}^0 RT} + \frac{P_{\text{ad},i}^0 V_{\text{ad}}}{Z_{\text{ad},i}^0 RT} \quad (6)$$

$$n_i^1 = \frac{P_{\text{ad},i}^1}{Z_{\text{ad},i}^1 RT} (V_{\text{re}} + V_{\text{ad}}) \quad (7)$$

式中, $P_{\text{ad},i}^0, Z_{\text{ad},i}^0$ 分别为第 i 个吸附测试循环初期吸附罐内甲烷气体压力以及对应的气体压缩系数; $P_{\text{re},i}^0,$

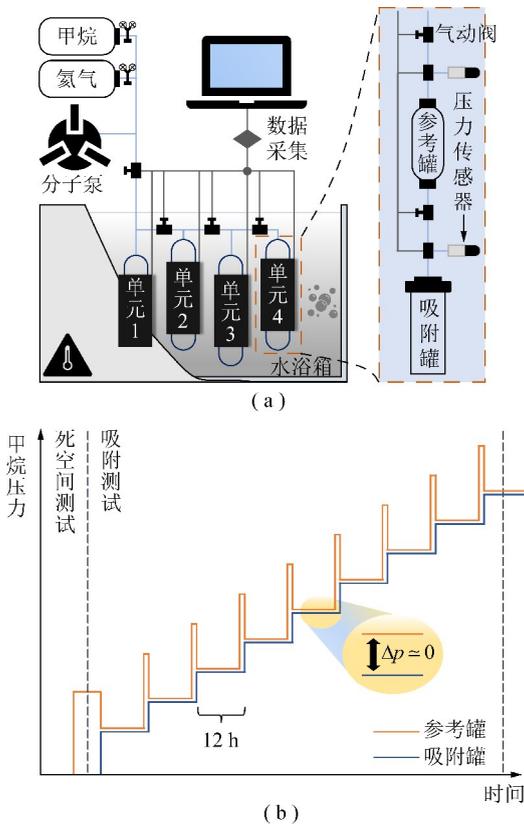


图1 吸附测试设备与测试过程示意

Fig. 1 Schematic diagram of adsorption experiment apparatus and test process

$Z_{re,i}^0$ 分别为第 i 个吸附测试循环初期参考罐内甲烷气体压力以及对应的气体压缩系数; $P_{ad,i}^1$, $Z_{ad,i}^1$ 分别为第 i 个吸附测试循环末期吸附罐内甲烷气体压力以及对应的气体压缩系数; V_{re} , V_{ad} 分别为参考罐和吸附罐内的死空间体积。

根据每个测试循环过程煤样吸附甲烷气体的量, 以及理想气体状态方程, 求得第 j 个循环结束后煤样吸附甲烷气体的总量:

$$Q_{ad,j} = 22.4 \times 1000 \times \sum_{i=1}^j (n_i^0 - n_i^1) \quad (8)$$

式中, $Q_{ad,j}$ 为煤样在第 j 个吸附点达到吸附平衡时煤样对甲烷气体的累计吸附量。

1.3.2 煤的甲烷吸附参数表征方法

虽然 D-R 模型、D-A 模型和 Langmuir 模型都可以很好地描述煤中甲烷的等温吸附曲线^[4,36], 但朗缪尔方程由于其使用简单, 获得的极限吸附量 V_L 和朗缪尔压力 (P_L) 拥有具体的物理意义而被广泛使用。笔者采用 V_L 表征煤对甲烷气体的吸附能力, 朗缪尔方程为

$$Q_{ad} = \frac{V_L P}{P_L + P} \quad (9)$$

其中, Q_{ad} 为平衡压力 P 条件下煤样的甲烷吸附量; V_L

为煤样在该温度下对甲烷的极限吸附能力, cm^3/g ; P_L 为煤甲烷吸附量达到极限吸附量一半时对应的瓦斯压力, MPa。将朗缪尔方程变换为线性化形式:

$$\frac{P}{Q_{ad}} = \frac{P_L}{V_L} + \frac{1}{V_L} P \quad (10)$$

将实测的各甲烷平衡压力点与吸附量数据代入式(10)中, 以 P/Q_{ad} 对气体压力 P 作图, 利用最小二乘法求出这些散点图的回归直线方程, 使用该方程的截距和斜率求得 V_L 和 P_L 。

1.4 煤的甲烷吸附能力表征方法

煤中甲烷的吸附行为属于物理吸附过程^[21-22], 且煤中孔隙结构以微孔为主。许多学者用孔隙表面积定性分析微孔的甲烷吸附能力, 这样做是不合适的, 如图2所示, 以能够容纳1个甲烷分子大小的圆柱形孔隙为例, 将该孔隙展开并以单层最密集形式铺满甲烷分子, 单层表面吸附甲烷分子的能力是圆柱形孔填充甲烷分子能力的3.6倍。

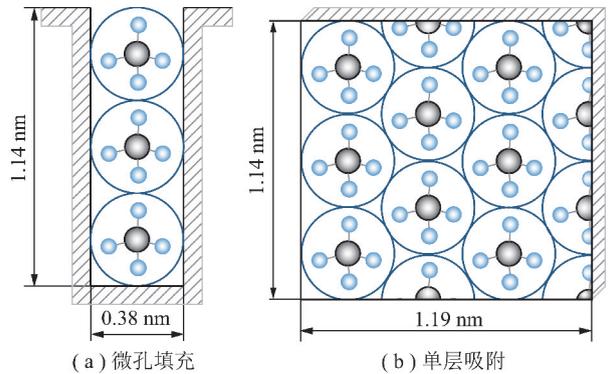


图2 煤中不同吸附行为对吸附能力的影响

Fig. 2 Influence of different adsorption behaviors on methane adsorption capacity in coal

微孔填充理论认为吸附质分子在相邻孔壁力场叠加后的微孔结构中发生凝聚现象^[37], ORTIZ 等^[38]通过巨正则蒙特卡罗 (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) 模拟技术模拟了 30 °C 室温条件下碳狭缝型孔隙结构中甲烷分子在不同区域内的吸附势能, 发现 1.50 nm 以下孔隙结构中甲烷分子的吸附势能出现了显著增强, 因此笔者认为煤基质中 1.50 nm 以下微孔结构以微孔填充形式吸附甲烷分子。甲烷分子的临界温度 (-82.6 °C) 远低于实验温度, 因此煤中甲烷分子的吸附属于超临界吸附^[36], 不存在多层吸附。假设煤基质中 1.50 nm 以上的孔隙结构中以单层吸附形式吸附甲烷分子, 根据 V_L 的物理意义, 不考虑游离和吸收态甲烷, 绘制煤中甲烷吸附达到极限平衡状态时的示意图 (图3)。根据甲烷分子的主要受力情况, 将微孔填充区域划分为强吸附势区和弱吸

附势区;强吸附区域表示甲烷分子在增强的自由力场区域中能够与煤基质表面直接接触的区域,该区域内甲烷分子主要受微孔壁对其的作用力;微孔弱吸附区域表示甲烷分子在增强的自由力场区域中不与煤基质表面直接接触的区域,该区域内甲烷分子主要受相

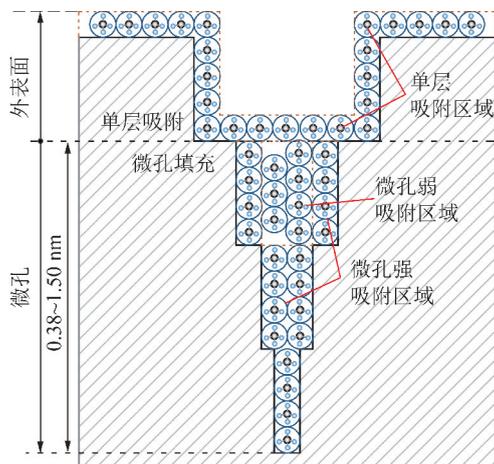


图3 煤中甲烷极限吸附平衡状态示意

Fig. 3 Schematic diagram of the limit CH₄ adsorption equilibrium state in coal

邻甲烷分子间的作用力。由于不同尺寸孔隙结构中甲烷吸附能力的控制因素与其吸附形式紧密相关,因此为表征煤中甲烷的吸附能力分别对微孔填充和单层吸附能力进行定量表征。

1.4.1 甲烷单分子层吸附计算方法

根据低压氮气吸附法获得的外比表面积 S_{BET} , 基于单个甲烷分子占据的等效面积可以计算煤样中以单层吸附形式吸附的甲烷分子个数:

$$N_{\text{ma}} = \frac{S_{\text{BET}}}{S_{\text{es}}(\text{CH}_4)} \quad (11)$$

式中, N_{ma} 为以单层吸附形式覆盖在孔隙表面的甲烷分子个数; $S_{\text{es}}(\text{CH}_4)$ 为单个甲烷分子以紧密排列方式覆盖在外表面上所占据的等效面积, 取值 $1.251 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ 。

1.4.2 甲烷分子微孔填充计算方法

根据微孔填充强吸附区和弱吸附势区域能够容纳的甲烷分子个数计算微孔的临界孔径, 其中单个圆柱形微孔截面中强吸附区域和弱吸附区域能够容纳甲烷分子个数分别为 n 和 m , 如图4所示。

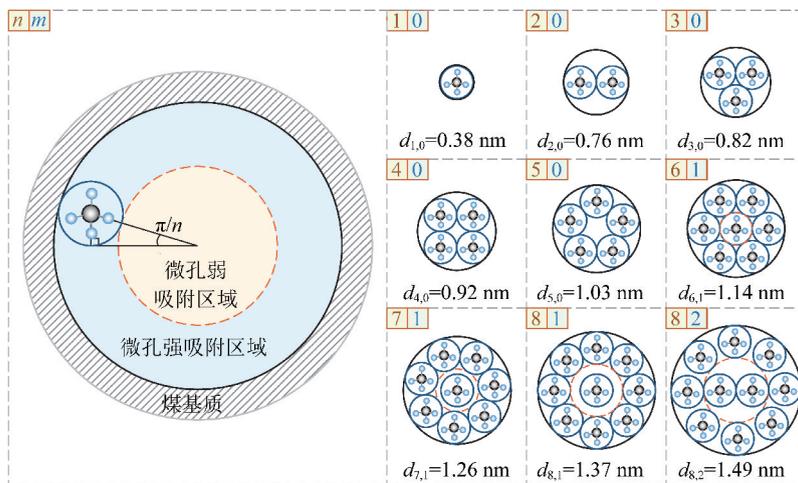


图4 不同尺寸圆柱形孔隙截面容纳甲烷分子个数

Fig. 4 Numbers of CH₄ molecules in sections of cylindrical micropores with different sizes

计算临界孔径 $d_{n,m}$ 与 n 之间的关系:

$$d_{n,m} = \begin{cases} 0.38, n = 1 \\ [1 + \csc(\pi/n)]d(\text{CH}_4), n \geq 2 \end{cases} \quad (12)$$

计算临界孔径 $d_{n,m}$ 与 m 之间的关系:

$$d_{n,m} = \begin{cases} 1.14, m = 1 \\ [1 + \csc(\pi/m)]d(\text{CH}_4) + 0.76, 2 \leq m \leq 5 \end{cases} \quad (13)$$

将 n 和 m 分别代入大于 1 的整数可以获得微孔截面中含有不同甲烷分子个数时的临界孔径, 并将 1.50 nm 以下的微孔结构进行区域划分。由于各个临界孔径之间极为相近, 因此将相邻临界孔径范围内

的孔隙假设为一个圆柱形孔, 其孔径为相邻临界孔径的平均值。以 $m = 1$ 时为例, 其等效阶段总孔长可通过式(14)计算:

$$L_e(d_{n-1} \sim d_n) = \frac{16(V_{d_n} - V_{d_{n-1}})}{\pi(d_n + d_{n-1})^2} \quad (14)$$

其中, $L_e(d_n \sim d_{n+1})$ 为临界孔径 d_n 和 d_{n+1} 之间的微孔区域的等效阶段总孔长; V_{d_n} 和 $V_{d_{n+1}}$ 分别为孔径为 d_n 和 d_{n+1} 的累计孔隙。基于不同孔径范围内圆柱状孔隙截面容纳甲烷的分子个数和每层甲烷分子极限情况下占据微孔空间的等效高度, 以及阶段孔隙总孔长数据, 可以将各个临界孔径范围内能够容纳甲烷分子

的能力进行定量表征。

$$N_{mf,w}(d_n \sim d_{n+1}) = \frac{mL_e(d_n \sim d_{n+1})}{H_{es}(\text{CH}_4)} \quad (15)$$

$$N_{mf,s}(d_n \sim d_{n+1}) = \frac{nL_e(d_n \sim d_{n+1})}{H_{es}(\text{CH}_4)} \quad (16)$$

其中, $N_{mf,s}(d_n \sim d_{n+1})$ 和 $N_{mf,w}(d_n \sim d_{n+1})$ 分别为临界孔径 d_n 和 d_{n+1} 之间的强吸附区域和弱吸附区域中能够容纳的甲烷分子的极限个数; $H_{es}(\text{CH}_4)$ 为煤层甲烷分子占据微孔区域的等效高度。根据不同尺寸微孔截面能够容纳甲烷分子个数可以获得煤样中以微孔填充形式赋存的甲烷的量, 计算方法为

$$N_{mf} = \sum_{n=1}^8 N_{mf}(d_n \sim d_{n+1}) \quad (17)$$

其中, N_{mf} 为样品微孔结构中以微孔填充形式极限吸

附甲烷的分子个数, 等于 $N_{mf,s}(d_n \sim d_{n+1})$ 和 $N_{mf,w}(d_n \sim d_{n+1})$ 之和。将煤样外比表面积以单层吸附形式覆盖在孔隙表面的甲烷分子个数和以微孔填充形式吸附甲烷的分子个数转换为煤样孔隙中标准状态下极限吸附甲烷的体积。

$$V'_L = 22.4 \times 1\,000 \times \frac{N_{mf} + N_{ma}}{N_a} \quad (18)$$

式中, V'_L 为朗缪尔体积的计算值, 即煤样甲烷的极限吸附量, cm^3/g 。

2 实验结果

2.1 煤的孔隙实验结果

2.1.1 低压氮气吸附实验结果

6个煤样的低压氮气吸附/脱附等温线如图5所

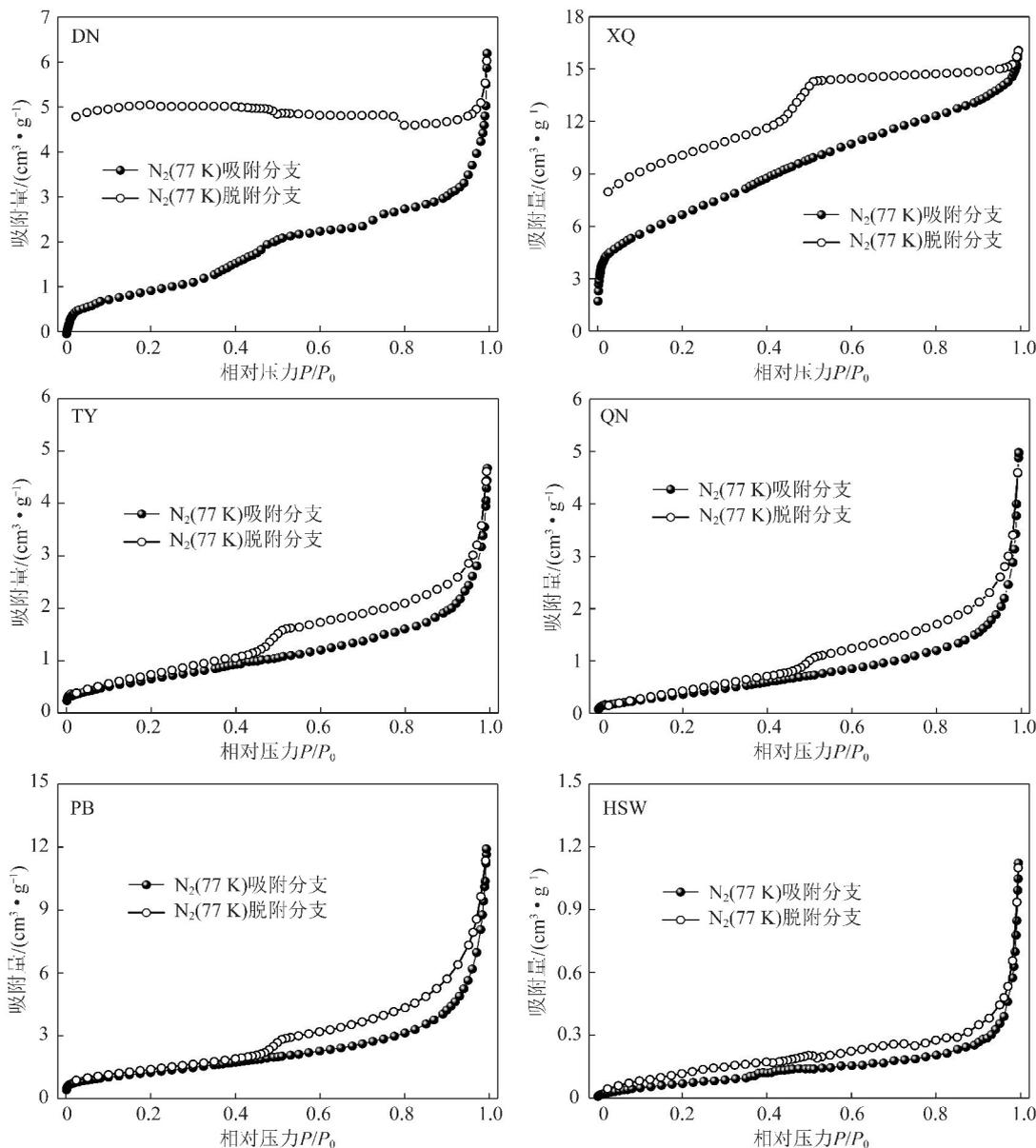


图5 煤样的低压氮气吸附/脱附等温线

Fig. 5 Low-pressure N_2 adsorption/desorption isotherms of coal samples

示,其所属类型可以看作是国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)中划分的IV(a)类和II类吸附等温线的结合^[31]。在氮气吸附等温线的低 P/P_0 段,由于微孔壁吸附势叠加形成的强吸附势能区域,氮气分子在该区域发生微孔填充现象,导致吸附量快速增加;填充完成后,煤表面的不均匀性得到极大改善,氮气分子在表面依次进行单层吸附、多层吸附和毛细凝聚吸附过程^[31]。在高 P/P_0 段氮气吸附量出现快速上升且未展现平台状曲线,说明煤中包含了大量300 nm以上的大孔结构^[39]。XQ煤样氮气吸附/脱附等温线形成的滞后环属于H2型滞后环,说明煤中可能包含大量的墨水瓶孔^[31]。TY, QN和PB煤样的滞后环属于H4型滞后环,说明煤中主要是由微孔、平板状或

层状基质颗粒体组成的非刚性聚集体,包含有大量的狭缝状孔隙^[31,39]。DN和XQ煤样的氮气吸附/脱附等温线滞后环存在不闭合现象,常见于孔隙结构较为发育的高阶和低阶煤样低压氮气吸附/脱附等温线中^[40-41],通常认为导致该现象的原因是煤中孔隙结构发生了吸附膨胀效应^[22,39]。

为避免 P/P_0 在0.45附近出现的脱附等温线强制闭合现象对孔径分布特征分析的影响^[24,39,42],笔者采用DFT方法分析煤样的低压氮气吸附等温数据获得煤样的孔径分布特征。图6表明6个煤样孔容主要分布在10 nm以下的孔隙结构中,且DN, XQ和PB煤样的孔径分布呈现“双峰”分布特征。采用BET方法获得煤样外比表面积 S_{BET} ,并将DFT方法获得的孔容和比表面积参数汇总到表4中。可以发现通过

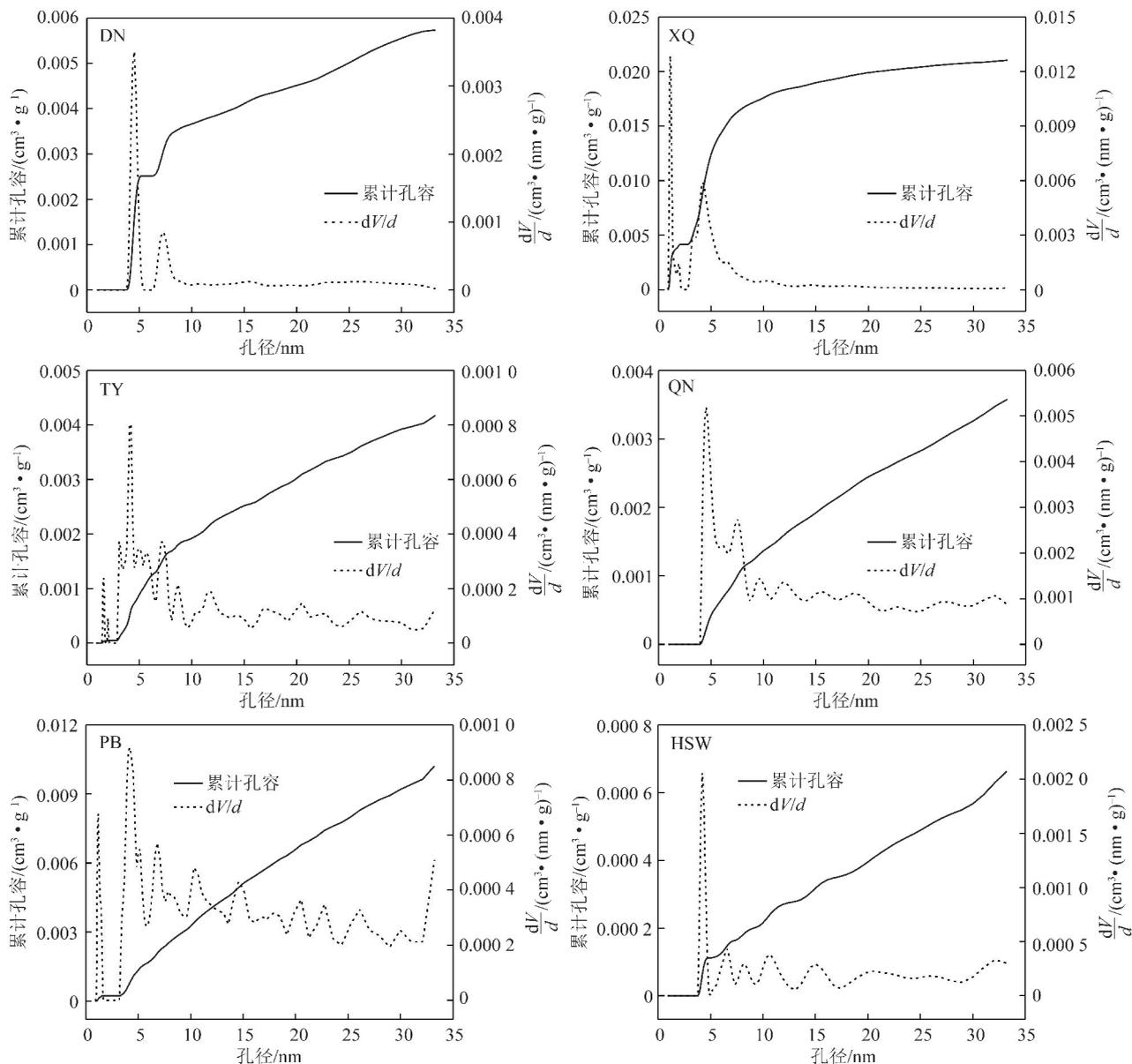


图6 通过低压氮气吸附法获得的孔径分布特征

Fig. 6 Pore size distribution characteristics obtained by low-pressure N_2 adsorption

BET方法获得的外比表面积比基于DFT方法获得的比表面积要大,这与2种方法的分析范围和原理相关^[6,31-32]。XQ煤样通过BET方法和DFT方法获得的孔容和比表面积都明显高于其他5个样品,表明XQ煤样拥有大量大于1.5 nm的孔隙结构。

表4 低压氮气吸附等温线的分析结果

Table 4 Analysis results of low-pressure N₂ adsorption isotherms

编号	BET方法		DFT方法	
	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容 $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	
DN	3.639	0.006	3.264	
XQ	24.539	0.021	19.033	
TY	2.601	0.004	1.989	
QN	1.719	0.004	1.372	
PB	4.744	0.010	3.942	
HSW	0.317	0.001	0.252	

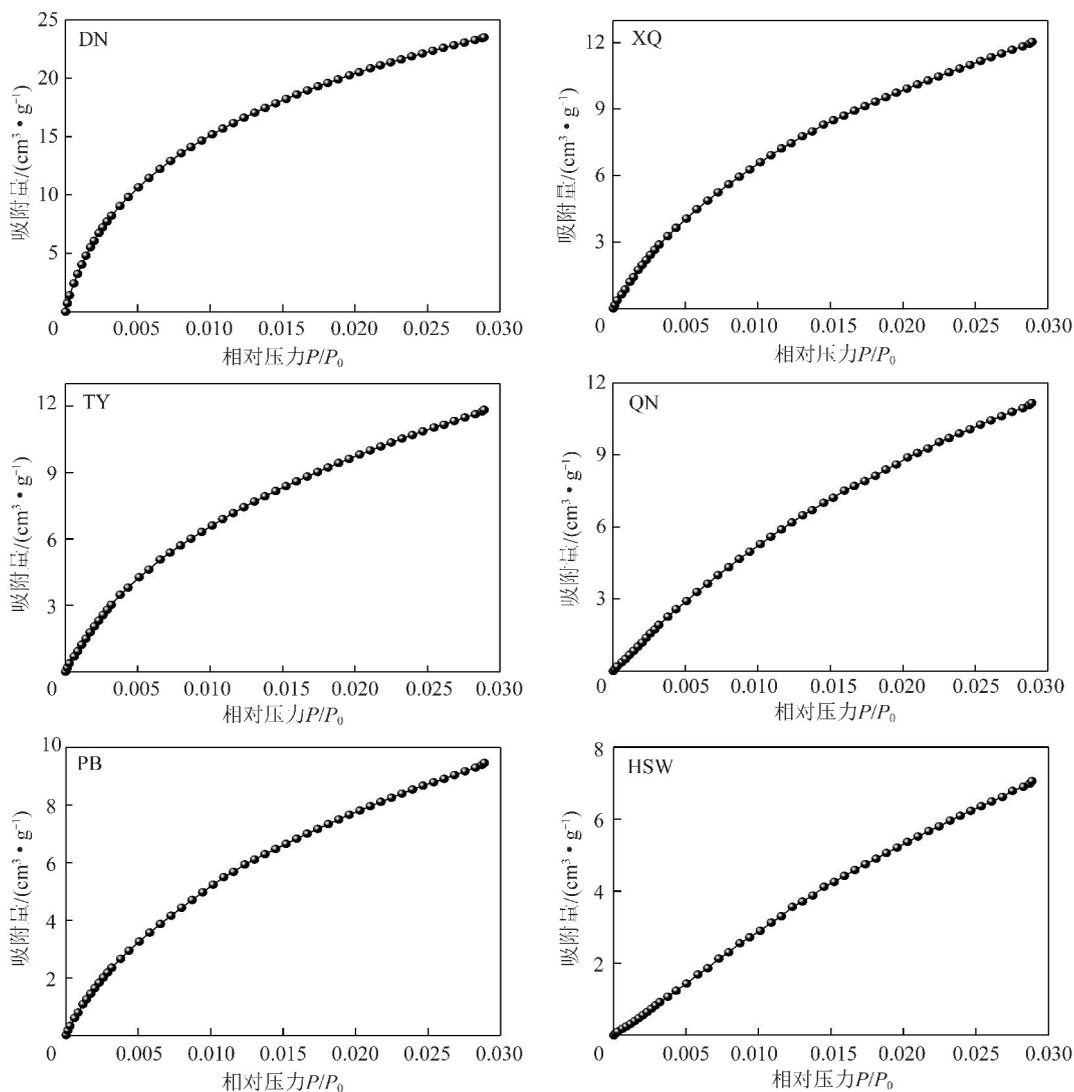


图7 煤样的低压二氧化碳吸附等温线

Fig. 7 Low-pressure CO₂ adsorption isotherms of coal samples

2.1.2 低压二氧化碳吸附实验结果

6个煤样的低压二氧化碳吸附等温线如图7所示。使用DFT方法获得1.50 nm以下孔隙的孔容分布特征,并按照1.4.2节中临界孔径的大小将1.50 nm以下孔隙结构划分为9个部分,结果如图8所示。由图8可以看出,微孔孔容主要集中在1 nm以下的孔隙中,由于甲烷分子无法进入小于其气体动力学直径的孔隙结构中,因此将0.33~0.38 nm的孔隙结构定义为不可接触孔隙^[16]。最后按照式(14)计算不同临界孔径间微孔的阶段总孔容和假想圆柱形孔的等效阶段总孔长,计算结果见表5。使用插值法获得0.38 nm和1.50 nm的累计孔容,可以发现0.38~0.76 nm内的阶段总孔容在0.38~1.50 nm内孔容的占比为48.54%~64.52%,等效阶段总孔长的占比为73.47%~85.26%,说明仅能容纳1个甲烷分子的孔隙结构在煤样微孔结构中占有极高的比例。

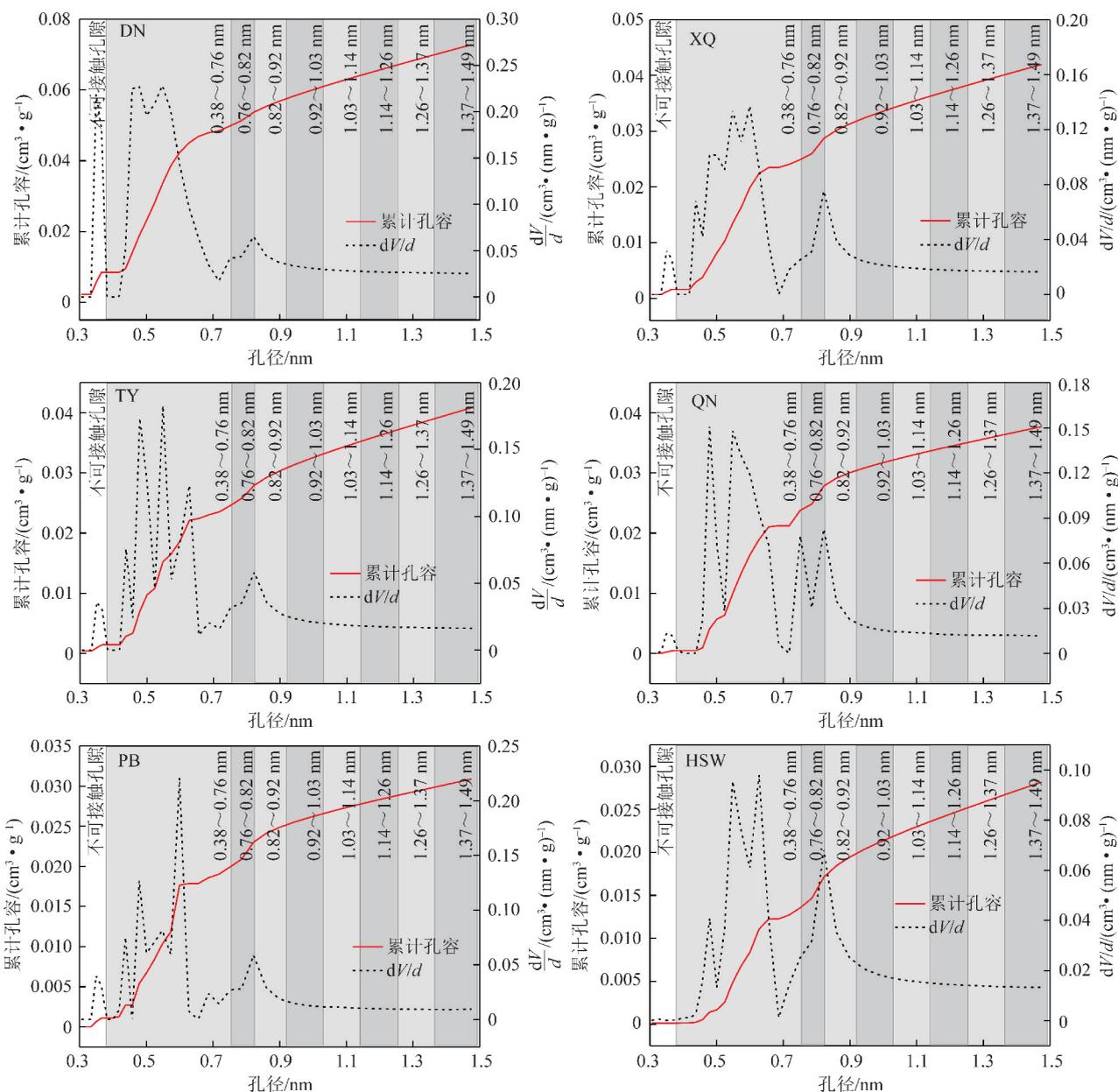


图 8 通过低压二氧化碳吸附法获得的孔径分布特征

Fig. 8 Pore size distribution characteristics obtained by low-pressure CO₂ adsorption

表 5 相邻临界孔径间的阶段总孔容和等效总孔长计算结果

Table 5 Stage total pore volume and equivalent total pore length between adjacent critical pore diameters

孔径/ nm	阶段总孔容/(10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)						阶段总孔长/10 ⁹ m					
	DN	XQ	TY	QN	PB	HSW	DN	XQ	TY	QN	PB	HSW
0.38~0.76	41.731	23.588	23.499	23.600	19.064	13.714	163.622	92.487	92.134	92.532	74.746	53.770
0.76~0.82	3.360	3.393	2.914	3.632	2.744	3.162	6.859	6.925	5.948	7.413	5.601	6.454
0.82~0.92	3.953	3.230	3.006	2.718	2.251	2.870	6.653	5.437	5.058	4.575	3.789	4.831
0.92~1.03	3.425	2.390	2.341	1.733	1.394	2.003	4.590	3.202	3.137	2.322	1.869	2.684
1.03~1.14	3.094	2.070	2.042	1.503	1.183	1.697	3.348	2.240	2.209	1.626	1.280	1.837
1.14~1.26	3.206	2.107	2.079	1.483	1.157	1.710	2.836	1.864	1.839	1.312	1.023	1.513
1.26~1.37	2.850	1.861	1.835	1.327	1.014	1.499	2.100	1.371	1.352	0.977	0.747	1.104
1.37~1.50	3.054	1.985	1.969	1.418	1.113	1.596	1.903	1.237	1.226	0.884	0.693	0.994

使用插值法获得 0.38 nm 和 1.50 nm 的累计比表面积参数,将 0.33~0.38 nm 和 0.38~1.50 nm 范围内的阶段孔容和比表面积参数汇总到表 6。

表 6 通过低压二氧化碳吸附法获得的甲烷可接触和不可接触孔隙的孔容与比表面积结果

Table 6 Pore volume and specific surface area of accessible and in-accessible pores obtained by low-pressure CO₂ adsorption

编号	0.38~1.50 nm		0.33~0.38 nm	
	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
DN	0.065	197.284	0.008	49.741
XQ	0.041	118.285	0.002	9.605
TY	0.040	116.793	0.001	8.315
QN	0.037	109.510	0	2.583
PB	0.030	90.742	0.001	6.206
HSW	0.028	75.369	0	0.803

与表 4 中基于低压氮气吸附法获得的孔容和比表面积参数进行对比发现,通过二氧化碳吸附法获得的微孔孔容和比表面积远高于氮气吸附法,特别是通过 DFT 方法获得的微孔比表面积比氮气吸附法获得的比表面积高 5~240 倍。通过 DFT 方法获得的 0.33~1.50 nm 孔隙特征参数中, DN 煤样的不可接触孔隙占总孔隙孔容的 11.63%,但其表面积占比却达到 20.14%。说明单纯使用低压二氧化碳吸附法获得的孔隙特征参数表征煤对甲烷的吸附能力时,虽然会忽略大于 1.50 nm 孔隙结构表面的影响,但由于微孔结构在煤中占据着主导地位,低压二氧化碳吸附法测得的不可接触孔隙(0.33~0.38 nm)仍可能导致高估其吸附能力。另一方面,即使微孔孔容和比表面积参数可以通过假设孔隙的几何形状而相互转换,但若不考虑甲烷吸附形式,按照低压二氧化碳吸附法测得的微孔孔容计算 DN 煤样甲烷吸附能力高估

11.61%,而按照表面积计算则会高估 20.14%,说明简单运用孔隙容积和比表面积对其甲烷吸附能力进行对比仍会得到误差较大的结论。因此,在研究煤样甲烷吸附能力时,不能直接对比其孔隙特征参数,需要对孔隙测试方法的分析范围、原理和甲烷的赋存形式进行深入研究。

2.1.3 煤孔隙甲烷吸附能力的计算

将通过低压氮气吸附法获得的外比表面积代入式(11),获得煤样外比表面积以单层吸附形式极限吸附甲烷的分子个数,计算结果见表 7。由表 7 可以看出,5 个煤样外比表面积吸附分子个数为 $0.254 \times 10^{19} \sim 3.795 \times 10^{19}$,而 XQ 煤样由于外比表面积较大吸附分子个数达 19.631×10^{19} 。

表 7 外表面极限吸附甲烷分子个数

Table 7 Numbers of CH₄ molecules adsorbed on the external surface

煤样	DN	XQ	TY	QN	PB	HSW
$N_{ma}/10^{19}$	2.911	19.631	2.081	1.375	3.795	0.254

根据表 5 中不同孔径范围内的阶段总孔长和式(15)~(17)计算相邻临界孔径间强吸附区域和弱吸附区域中容纳的甲烷分子个数,计算结果见表 8。由表 8 可以看出,8 个吸附段中 0.38~0.76 nm 内的微孔能够容纳的甲烷分子个数为 $16.294 \times 10^{19} \sim 49.582 \times 10^{19}$,占微孔总吸附甲烷分子个数的 41.53%~57.25%,远高于其他吸附段。根据 SONG 等^[38,43]对拥有不同单一宽度孔隙结构吸附材料的甲烷吸附模拟试验结果,孔隙宽度越小的材料,其甲烷吸附等温线的增长趋势越明显,达到一半极限吸附量时对应的甲烷压力越低。由于 0.38~0.76 nm 内的微孔中甲烷分子的吸附势能最强,该段孔隙的占比情况可能与 P_L 参数有着一定联系。

表 8 不同尺寸微孔结构中极限吸附甲烷分子数

Table 8 Numbers of CH₄ molecules adsorbed in micropores with different sizes

孔径/ nm	$N_{mf,s}/10^{19}$						$N_{mf,w}/10^{19}$					
	DN	XQ	TY	QN	PB	HSW	DN	XQ	TY	QN	PB	HSW
0.38~0.76	49.582	28.026	27.919	28.040	22.650	16.294	0	0	0	0	0	0
0.76~0.82	4.157	4.197	3.605	4.493	3.395	3.912	0	0	0	0	0	0
0.82~0.92	6.048	4.943	4.599	4.159	3.444	4.392	0	0	0	0	0	0
0.92~1.03	5.563	3.881	3.802	2.815	2.265	3.254	0	0	0	0	0	0
1.03~1.14	5.073	3.394	3.348	2.464	1.939	2.783	0	0	0	0	0	0
1.14~1.26	5.157	3.390	3.343	2.385	1.860	2.751	0.859	0.565	0.557	0.397	0.310	0.458
1.26~1.37	4.454	2.908	2.867	2.073	1.585	2.342	0.636	0.415	0.410	0.296	0.226	0.335
1.37~1.50	4.613	2.998	2.973	2.142	1.681	2.410	0.577	0.375	0.372	0.268	0.210	0.301

根据式(18)将微孔强吸附区域、微孔弱吸附区域和外比表面积吸附区域内极限吸附甲烷的分子个数转换为标准状态下单位质量煤样极限吸附甲烷的体积(cm^3/g)。将微孔强吸附区域与弱吸附区域对甲烷的吸附能力相加,并和外比表面积单层吸附甲烷的能力进行对比,结果如表9和图9所示。6个煤样微孔填充形式吸附甲烷量($V_{mf,s} + V_{mf,w}$)为14.60~32.27 cm^3/g ,外比表面积单层吸附甲烷量为0.10~7.31 cm^3/g (V_{ma}),总吸附甲烷量为14.69~33.35 cm^3/g (V'_L)。5个煤样微孔填充形式吸附甲烷量占总吸附甲烷量比例为91.25%~99.36%。XQ煤样由于其外比表面积较大,外比表面积单层吸附甲烷量达7.31 cm^3/g ,是其他5个煤样外比表面积单层吸附量5.18~78.78倍,其微孔填充形式吸附甲烷量占总吸附甲烷量比例为73.74%。说明微孔填充是煤中甲烷的主要赋存方式。

表9 3个吸附区域对甲烷分子的极限吸附能力

Table 9 Ultimate adsorption capacity of CH_4 molecules in the three adsorption regions cm^3/g

编号	$V_{mf,s}$	$V_{mf,w}$	V_{ma}	V'_L
DN	31.497	0.771	1.083	33.351
XQ	19.995	0.504	7.305	27.804
TY	19.519	0.498	0.774	20.791
QN	18.073	0.358	0.512	18.942
PB	14.444	0.278	1.412	16.134
HSW	14.191	0.407	0.094	14.692

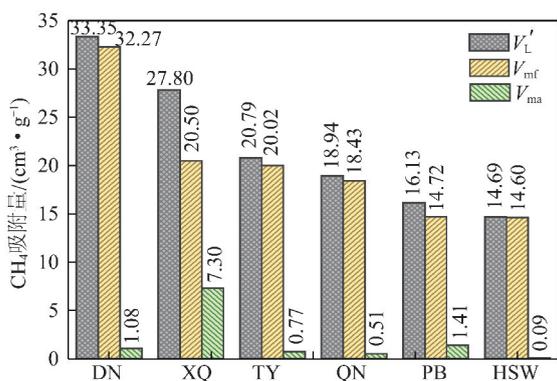


图9 煤中以微孔填充和单层吸附形式吸附甲烷的能力

Fig. 9 CH_4 adsorption capacity in micropore filling and monolayer adsorption forms

2.2 煤的甲烷吸附实验结果

将6个煤样高压甲烷吸附实验测得的等温吸附数据代入朗缪尔方程的线性表达式(10)中,使用最小二乘法拟合其甲烷吸附数据得到其截距 P_L/V_L 、斜率 $1/V_L$ 和相关系数 R^2 ,如图10所示。

根据截距和斜率获得煤样的 V_L 和 P_L ,结果见表

10。6个煤样的高压等温吸附数据较好地符合朗缪尔方程的线性表达式,5个煤样的相关系数大于0.99,仅TY煤样的相关系数为0.96。6个煤样的甲烷极限吸附量 V_L 为13.30~35.75 cm^3/g ,朗缪尔压力 P_L 为0.61~2.50 MPa。

表10 煤样朗缪尔参数实测值

Table 10 Measured Langmuir parameters of coal samples

编号	$V_L/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P_L/MPa	R^2
DN	35.753	0.607	0.999 4
XQ	28.760	1.581	0.995 8
TY	21.739	2.500	0.961 6
QN	16.461	1.197	0.997 9
PB	14.465	1.296	0.995 6
HSW	13.296	1.855	0.998 2

3 煤中甲烷赋存方式讨论

3.1 甲烷单分子层吸附的可能性

学者们普遍认为煤中孔隙的表面积越大,其甲烷吸附能力越强^[10]。假设煤中甲烷分子都以单层吸附形式吸附于孔隙结构表面,根据表4、6中甲烷分子能够进入的微孔比表面积 S_{mi} 和外比表面积 S_{BET} ,依据式(11),(18)获得计算煤样孔隙结构中甲烷极限吸附能力:

$$V'_L = 22.4 \times 1000 \times \frac{S_{BET} + S_{mi}}{N_a S_{cs}(\text{CH}_4)} \quad (19)$$

式中, V'_L 为完全基于单层吸附行为假设计算煤中甲烷极限吸附能力; S_{mi} 为煤中0.38~1.50 nm微孔的比表面积。

将 V'_L 与实测值进行对比,结果如图11所示。由图11可以看出,依据单层吸附理论和表面积计算煤样的甲烷极限吸附能力比实测值高52.97%~118.02%。若考虑不可接触孔隙的比表面积,高估比例则会进一步上升。由于不同孔径范围内影响其吸附能力的决定性因素并不全是比表面积,特别是孔径较小的微孔段,表面吸附实际上是不可能的,因此单纯使用表面积参数表征煤样对甲烷的极限吸附能力是不可靠,即证明了煤中不可能完全按照单层吸附形式储存甲烷。但由于煤中甲烷的吸附行为属于物理吸附过程,且煤中存在大于1.50 nm的孔隙结构,这为甲烷单层吸附提供了大量机会。同理,仅使用BET方法获得的 S_{BET} 表征煤样的甲烷吸附能力也是不可靠的,它仅能代表煤样表面积中的极少部分^[14,16]。

3.2 甲烷分子微孔填充的可能性

6个煤样通过二氧化碳吸附法获得的微孔孔容

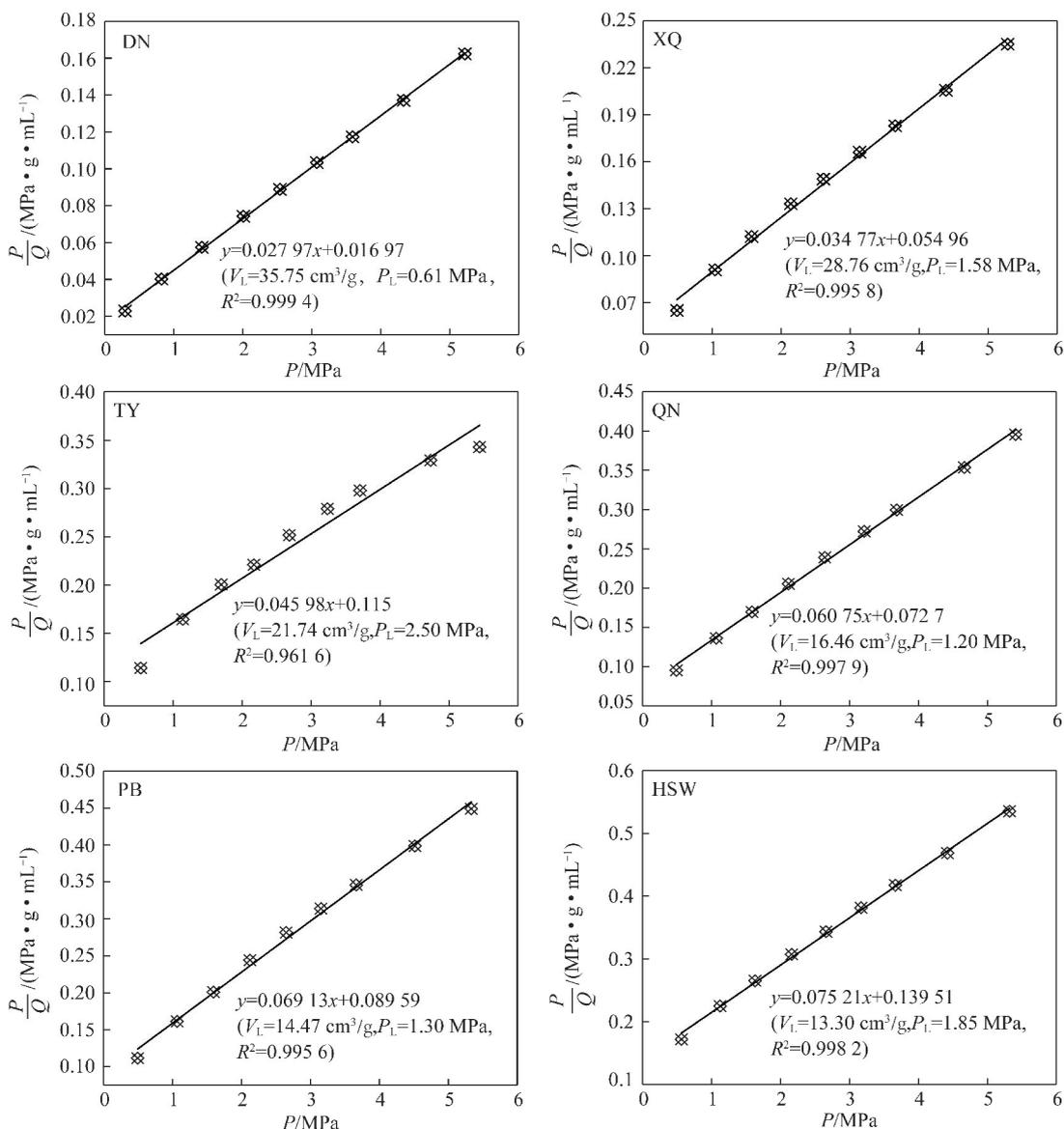


图10 煤样高压甲烷等温吸附数据

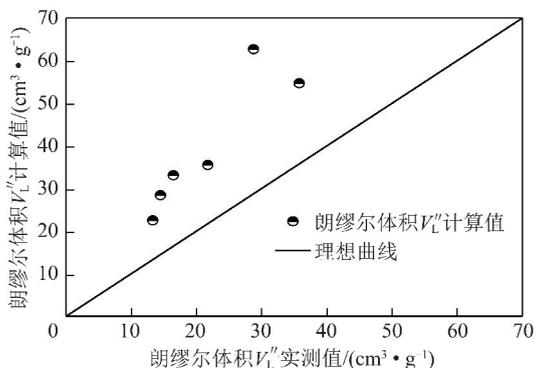
Fig. 10 High-pressure CH_4 isothermal adsorption data of coal samples

图11 煤中甲烷极限吸附量实测值与基于单层吸附计算值的对比

Fig. 11 Comparison of measured Langmuir volume and estimated values based on monolayer adsorption theory

和比表面积远高于氮气吸附法, WANG 等^[14]也发现煤中微孔的比表面积是外比表面积的几十乃至上百倍,说明煤中孔隙结构以微孔为主^[10]。因此,在仅能容纳一个至几个甲烷分子的微孔结构中,甲烷分子受到相邻孔壁叠加自由力场的影响,为微孔填充吸附形式提供了可能。按照 1.4 节中煤的甲烷吸附能力表征方法,将基于单层吸附和微孔填充理论计算得到的煤中甲烷极限吸附量计算值与实测的甲烷极限吸附量进行对比,结果如图 12 所示。

由图 12 可以看出,煤中甲烷极限吸附量 V_L 计算值与实测值相关性较好,相对误差在 $-6.72\% \sim 15.07\%$ 。说明基于微孔填充和单层吸附理论,结合煤样的微观孔隙特征参数对煤样甲烷吸附能力进行量化表征是可行的,也说明煤中甲烷以微孔填充和单

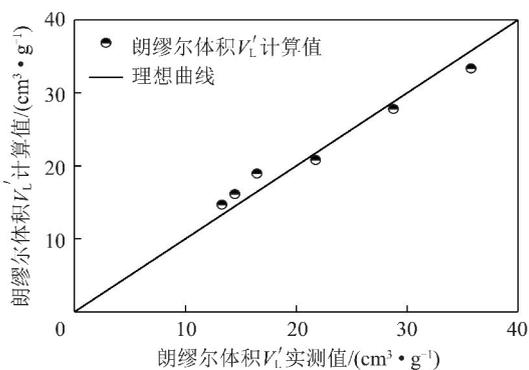


图12 煤中甲烷极限吸附量实测值与基于单层吸附和微孔填充计算值的对比

Fig. 12 Comparison of measured Langmuir volume and estimated values based on monolayer adsorption and micropore filling theories

层吸附的赋存形式储存在煤双重孔隙结构中。

3.3 煤中甲烷的主要赋存方式

将表9中6个煤样微孔填充区域甲烷极限吸附量($V_{mf,s} + V_{mf,w}$)和外表面吸附区域甲烷极限吸附量(V_{ma})占总吸附量(V_L')的比例关系绘制于图13中。

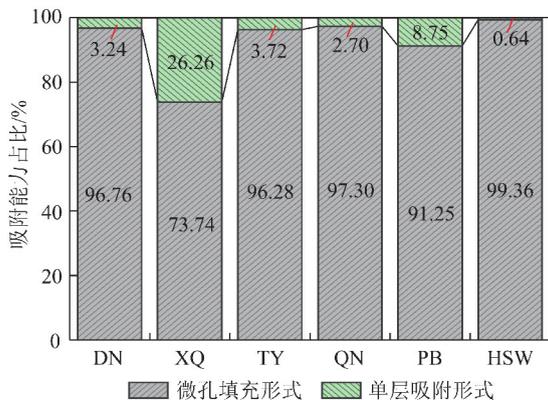


图13 微孔填充和外表面单层甲烷极限吸附量与甲烷总吸附量的比例关系

Fig. 13 Proportion of CH_4 adsorption capacity in micropore filling and monolayer adsorption forms

由图13可以看出,除XQ煤样,其余5个煤样微孔填充区域甲烷极限吸附量占总吸附量的比例为91.25%~99.36%,外比表面积吸附区域甲烷极限吸附量占总吸附量的比例为0.64%~8.75%;XQ煤样由于其外比表面积较大,外比表面积单层吸附甲烷量达 $7.31 \text{ cm}^3/\text{g}$,占总吸附量的比例达26.26%,其微孔填充形式吸附甲烷量占总吸附甲烷量比例为73.74%。

综合本文的研究结果,笔者认为煤中微孔结构(0.38~1.50 nm),由于孔壁吸附势场的叠加效应,甲烷分子将发生凝聚填充现象,并且通过理论分析和实验对比验证,证明煤中甲烷主要以微孔

填充形式赋存。

需要说明的是,本文研究的甲烷吸附行为都是在30℃恒温条件下进行的,同时假设的基础也来源于30℃条件下的巨正则蒙特卡罗模拟结果^[38],而现有的实验也证明,煤中甲烷的极限吸附量随着温度的升高而下降^[44-46],笔者认为温度的升高可能会引起微孔填充尺度上限的降低,从而导致吸附量下降,但这有待于进一步深入研究。

4 结 论

(1)6组煤样的孔隙结构中0.38~1.50 nm微孔孔容为 $0.028 \sim 0.065 \text{ cm}^3/\text{g}$,占总孔容的66.1%~96.6%,比表面积为 $75.4 \sim 197.3 \text{ m}^2/\text{g}$,占总比表面积的82.8%~98.2%;甲烷分子不可接触型孔隙孔容占总微孔孔容的0.44%~11.61%,比表面积占微孔总比表面积的1.05%~20.14%;能容纳1个甲烷分子的微孔(0.38~0.76 nm)孔容占可吸附甲烷微孔孔容的48.54%~64.52%。

(2)微孔填充计算的甲烷吸附量为 $14.50 \sim 32.27 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔隙外比表面积计算的甲烷吸附量为 $0.10 \sim 7.31 \text{ cm}^3/\text{g}$,计算的甲烷极限吸附量为 $14.60 \sim 33.35 \text{ cm}^3/\text{g}$;通过实验获得的甲烷极限吸附量为 $13.30 \sim 35.75 \text{ cm}^3/\text{g}$,与理论计算结果具有较好的相关性;说明煤中甲烷主要以微孔填充形式吸附在微孔孔隙中,5个煤样以微孔填充形式吸附的甲烷量占极限吸附量的比例为91.25%~99.36%,外比表面积吸附区域甲烷吸附量占极限吸附量的比例为0.64%~8.75%,仅XQ煤样由于外比表面积的吸附作用,使其微孔填充形式吸附的甲烷量为极限吸附量的73.74%。

(3)煤中甲烷吸附能力受微孔孔隙容积和外比表面积双重因素控制;理论分析和实验对比验证表明,煤中甲烷主要以微孔填充形式赋存于0.38~1.50 nm的微孔结构中,仅有少部分甲烷以单分子层吸附的形式赋存于孔径大于1.5 nm的孔隙表面上。

参考文献 (References):

- [1] 郭海军. 煤的双重孔隙结构等效特征及其对力学和渗透特性的影响机制[D]. 徐州:中国矿业大学,2017:1-5.
GUO Haijun. Equivalent characteristics of dual-porosity coal structure and their effects on coal mechanical properties and characteristics [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017: 1-5.
- [2] GRAZYNA Ceglarska-Stefańska, KINGA Brzóska. The effect of coal metamorphism on methane desorption[J]. Fuel, 1998, 77(6): 645-648.

- [3] 程远平,刘清泉,任延祥. 煤力学[M]. 北京:科学出版社,2017:3-4.
- [4] WHITE CURT M, SMITH DUANE H, JONES KENNETH L, et al. Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery-A review[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(3): 659-724.
- [5] LANGMUIR Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [6] CHEN S G, YANG R T. Theoretical basis for the potential theory adsorption isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations[J]. *Langmuir*, 1994, 10(11): 4244-4249.
- [7] DUBININ M M, ASTAKHOV V A. Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1971, 20(1): 3-7.
- [8] 程远平,董骏,李伟,等. 负压对瓦斯抽采的作用机制及在瓦斯资源化利用中的应用[J]. *煤炭学报*, 2017, 42(6): 1466-1474. CHENG Yuanping, DONG Jun, LI Wei, et al. Effect of negative pressure on coalbed methane extraction and application in the utilization of methane resource[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(6): 1466-1474.
- [9] DONG Jun, CHENG Yuanping, JIN Kan, et al. Effects of diffusion and suction negative pressure on coalbed methane extraction and a new measure to increase the methane utilization rate[J]. *Fuel*, 2017, 197: 70-81.
- [10] MOORE TIM A. Coalbed methane: A review[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 101: 36-81.
- [11] 俞启香,程远平. 矿井瓦斯防治[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2012:26-27.
- [12] TAO Shu, CHEN Shida, TANG Dazhen, et al. Material composition, pore structure and adsorption capacity of low-rank coals around the first coalification jump: A case of eastern Junggar Basin, China[J]. *Fuel*, 2018, 211: 804-815.
- [13] NARANDALAI Byamba Ochir, WANG Geun Shim, BALATHANIGAIMANI M S, et al. High density Mongolian anthracite based porous carbon monoliths for methane storage by adsorption[J]. *Applied Energy*, 2017, 190: 257-265.
- [14] WANG Yang, ZHU Yanming, LIU Shimin, et al. Pore characterization and its impact on methane adsorption capacity for organic-rich marine shales[J]. *Fuel*, 2016, 181: 227-237.
- [15] LOZANO Castello D, CAZORLA Amoros D, LINARES Solano A. Powdered activated carbons and activated carbon fibers for methane storage: A comparative study[J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(5): 1321-1328.
- [16] HU Biao, CHENG Yuanping, HE Xinxin, et al. New insights into the CH₄ adsorption capacity of coal based on microscopic pore properties[J]. *Fuel*, 2020, 262: 116675.
- [17] LI Jianrong, KUPPLER Ryan J, ZHOU Hongcai. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1477-1504.
- [18] CHENG Yuanping, PAN Zhejun. Reservoir properties of Chinese tectonic coal: A review[J]. *Fuel*, 2020, 260: 116350.
- [19] SUUBERG Eric M, DEEVI Seetharama C, YUN Yongseung. Elastic behaviour of coals studied by mercury porosimetry[J]. *Fuel*, 1995, 74(10): 1522-1530.
- [20] BROWN Stanley M, LARD Edwin W. A comparison of nitrogen and mercury pore size distributions of silicas of varying pore volume[J]. *Powder Technology*, 1974, 9(4): 187-190.
- [21] MAHAJAN OM P. CO₂ surface area of coals: The 25-year paradox[J]. *Carbon*, 1991, 29(6): 735-742.
- [22] MASTALERZ Maria, HE Lilin, MELNICHENKO Yuri B, et al. Porosity of coal and shale: Insights from gas adsorption and SANS/USANS techniques[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 5109-5120.
- [23] HU Biao, CHENG Yuanping, WANG Zhenyang, et al. Effect of pulverization on the microporous and ultramicroporous structures of coal using low-pressure CO₂ adsorption[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 10611-10621.
- [24] HE Xinxin, CHENG Yuanping, HU Biao, et al. Effects of coal pore structure on methane-coal sorption hysteresis: An experimental investigation based on fractal analysis and hysteresis evaluation[J]. *Fuel*, 2020, 269: 117438.
- [25] JIN Kan, CHENG Yuanping, LIU Qingquan, et al. Experimental investigation of pore structure damage in pulverized coal: Implications for methane adsorption and diffusion characteristics[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(12): 10383-10395.
- [26] SONG Yu, JIANG Bo, LI Fengli, et al. Structure and fractal characteristic of micro- and meso-pores in low, middle-rank tectonic deformed coals by CO₂ and N₂ adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 253: 191-202.
- [27] RAVIKOVITCH Peter I, HALLER Gary L, NEIMARK Alexander V. Density functional theory model for calculating pore size distributions: Pore structure of nanoporous catalysts[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 1998, 76-77: 203-226.
- [28] EVANS Robert, MARCONI Umberto, MARINI Bettolo, et al. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores[J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1986, 82(10): 1763-1787.
- [29] RAVIKOVITCH Peter I, WEI D, CHUEH W T, et al. Evaluation of pore structure parameters of MCM-41 catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(19): 3671-3679.
- [30] RAVIKOVITCH Peter I, VISHNYAKOV Aleksey, RUSSO Ron, et al. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms[J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2311-2320.
- [31] THOMMES Matthias, KANEKO Katsumi, NEIMARK Alexander V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9-10): 1051-1069.
- [32] SING Kenneth S W. Adsorption methods for the characterization of porous materials[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 1998, 76-77(98): 3-11.
- [33] BRUNAUER Stephen, EMMETT Paul H. The use of low temperature van der waals adsorption isotherms in determining the surface

- areas of various adsorbents [J]. *Zoologia*, 1937, 59 (12) : 1553 - 1564.
- [34] BELMABKHOUT Y, FRÈRE M, WEIRELD G De. High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods [J]. *Measurement Science & Technology*, 2004, 15 (5) : 848 - 858.
- [35] SANDER Regina, PAN Zhejun, CONNELL Luke D, et al. Controls on methane sorption capacity of Mesoproterozoic gas shales from the Beetaloo Subbasin, Australia and global shales [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 199: 65 - 90.
- [36] 王飞. 煤的吸附解吸动力学特性及其在瓦斯参数快速测定中的应用 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016: 29 - 33.
WANG Fei. Kinetics characteristic of methane adsorption/desorption in coal and its application in the rapid determination of methane parameters [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016: 29 - 33.
- [37] CROSDALE Peter J, BEAMISH B Basil, VALIX Marjorie. Coal-bed methane sorption related to coal composition [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1998, 35 (1 - 4) : 147 - 158.
- [38] ORTIZ L, KUCHTA B, FIRLEJ L, et al. Methane adsorption in nanoporous carbon: The numerical estimation of optimal storage conditions [J]. *Materials Research Express*, 2016, 3 (5) : 055011.
- [39] 金侃. 煤与瓦斯突出过程中高压粉煤 - 瓦斯两相流形成机制及致灾特征研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017: 53 - 60.
JIN Kan. Research on formation mechanism of high pressure pulverized coal-gas two phase flow during outburst and its disaster characteristic [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017: 53 - 60.
- [40] YAO Yanbin, LIU Dameng, TANG Dazhen, et al. Fractal characterization of adsorption-pores of coals from North China: An investigation on CH₄ adsorption capacity of coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 73 (1) : 27 - 42.
- [41] NIE Baisheng, LIU Xianfeng, YANG Longlong, et al. Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy [J]. *Fuel*, 2015, 158: 908 - 917.
- [42] GROEN Johan C, PEFFER Louk A, PÉREZ Ramírez Javier. Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis [J]. *Micro-porous & Mesoporous Materials*, 2003, 60 (1 - 3) : 1 - 17.
- [43] SONG Wenhui, YAO Bowen, YAO Jun, et al. Methane surface diffusion capacity in carbon-based capillary with application to organic-rich shale gas reservoir [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 644 - 654.
- [44] BUSTIN Amanda M M, BUSTIN Marc R. Coal reservoir saturation: Impact of temperature and pressure [J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92 (1) : 77 - 86.
- [45] CROSDALE Peter J, MOORE Tim A, MARES Tennille E. Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a lowrank, biogenically-sourced gas reservoir [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76 (1 - 2) : 166 - 174.
- [46] BUSCH Andreas, GENSTERBLUM Yves. CBM and CO₂ - ECBM related sorption processes in coal: A review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 87 (2) : 49 - 71.