

文章编号: 0253-9993(2009)04-0551-05

CH₄/CO₂ 不同浓度混合气体的吸附-解吸实验

张子戌, 刘高峰, 张小东, 杨晓娜

(河南理工大学 资源环境学院, 河南 焦作 454003)

摘要: 选择山东莱阳矿的气煤和山西古交矿的焦煤的平衡水煤样对不同浓度的 CH₄ 和 CO₂ 混合气体进行了吸附-解吸实验, 分析了 CH₄ 和 CO₂ 在吸附-解吸过程中各组分浓度的变化规律, 并探讨分析了实验过程中出现高压阶段吸附量小于低压时的原因。结果表明, 不同浓度的 CH₄ 和 CO₂ 混合气体的解吸曲线都滞后于吸附曲线; 相同条件下, 焦煤的吸附量大于气煤的吸附量; CO₂ 与 CH₄ 浓度之比越大, 气体的吸附量越大; 吸附过程中, CO₂ 组分的吸附速率是先快后慢, 而 CH₄ 组分的吸附速率先慢后快, 解吸时则相反。吸附和解吸平衡时, 游离相中的 CO₂ 浓度低于原始混合气体中的 CO₂ 浓度, CH₄ 浓度高于原始气体中 CH₄ 浓度。实验结果证实了 CO₂ 在与 CH₄ 的竞争吸附中占据优势, 注入 CO₂ 可以有效地置换或驱替煤层 CH₄, 注入 CO₂ 气体的数量越大、相对浓度越高, 单位压差 CH₄ 解吸率和 CO₂ 吸附率就越高。

关键词: 煤层气; 二元混合气体; 吸附-解吸; CO₂ 置换; 采收率

中图分类号: P618.11

文献标识码: A

Adsorption-desorption experiments of CH₄ and CO₂ with different consistency

ZHANG Zi-xu, LIU Gao-feng, ZHANG Xiao-dong, YANG Xiao-na

(Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: The adsorption-desorption experiment on binary-component gas was carried out with equilibrium water coal sample in gas coal and coking coal. The variation regularity of each component and the reasons of the adsorption in high-pressure stage was less than that in low-pressure in the experiment were analyzed. The results indicate that desorption curve lags the adsorption curve in different concentration of the mixed gases. The adsorption of coking coal is more than that of gas coal under the same condition and the adsorption gets bigger with the increased concentration ration of CO₂/CH₄. The adsorption velocity of CO₂ is fast at first and then become slow while the contrary phenomenon exist in CH₄, and the reverse results are found in desorption stage. When the adsorption-desorption reached the balance, the concentration of CO₂ is lower and CH₄ is higher than the original conditions. The results also demonstrate that CO₂ occupies the predominant position and CO₂ - injection can displace CH₄. If the concentration of injected CO₂ is great, the rate of CH₄ desorption and CO₂ adsorption would be high.

Key words: coalbed methane; binary-component gas; adsorption-desorption; replacement of methane by carbon dioxide; recovery

CO₂ 驱替 CH₄ 技术既可增加煤层气井的产能, 提高生产效率, 也可减少 CO₂ 排放, 具有重要的经济

收稿日期: 2008-05-15 责任编辑: 毕永华

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)基金资助项目(2006CB202204); 国家自然科学基金资助项目(40602017)

作者简介: 张子戌(1949—), 男, 天津人, 教授, 博士生导师. Tel: 0391-3988217, E-mail: zhangzx@hpu.edu.cn

和社会效益^[1-3]. 针对我国煤层气储层渗透率低、饱和度低而造成的大部分煤层气井产气率低、回收期长等突出问题, 许多学者进行了大量关于多元气体在煤中的吸附解吸实验及 CO₂ 驱替煤层 CH₄ 技术的研究工作, 取得了丰硕的研究成果^[4-9]. 为了深化和完善多元气体吸附解吸理论和 CO₂ 驱替煤层 CH₄ 的机理, 提供正确评价煤层气开发潜力和预测煤层气井产出气体成分的手段, 为建立有效提高煤层 CH₄ 采收率的工艺技术方法提供理论基础, 应该选择有代表性的煤层煤样, 模拟储层的实际温、压条件, 进行平衡水煤样的多元气体吸附和解吸实验以及 CO₂ 置换 CH₄ 实验.

1 实验部分

1.1 实验样品制备

本次实验所用煤样为山东微山菜园矿 2 号气煤和山西太原古交矿 3 号焦煤, 煤样粒度为 60 ~ 80 目 (0.25 ~ 0.20 mm), 采用平衡水分煤样, 吸附平衡后游离气的含量测定采用气相色谱法. 采用的等温吸附实验设备为美国 Terra Tek 公司生产的 IS-100 型等温吸附解吸仪. 实验煤样煤质分析结果见表 1.

表 1 煤样的煤质分析

Table 1 The coal quality analysis data of coal samples

采集地点	样品编号	M/%	A/%	R _{0,max} /%
山东微山菜园矿	2 号气煤	3.79	6.70	0.83
山西太原古交矿	3 号焦煤	5.98	9.41	1.44

1.2 二元混合气体的吸附-解吸实验

本次实验中, 笔者对 2 号和 3 号煤样进行了 2 组、3 种不同配比的二元混合气体的吸附-解吸实验: ① $\varphi(\text{CH}_4):\varphi(\text{CO}_2)=40:60$; ② $\varphi(\text{CH}_4):\varphi(\text{CO}_2)=60:40$; ③ $\varphi(\text{CH}_4):\varphi(\text{CO}_2)=80:20$. 实验压力介于 0.43 ~ 6.81 MPa, 实验温度为 25 °C, 在压力范围内设定 6 个压力点和 9 个解吸压力点. 根据实验数据绘制了二元混合气体的吸附-解吸等温曲线, 如图 1 所示.

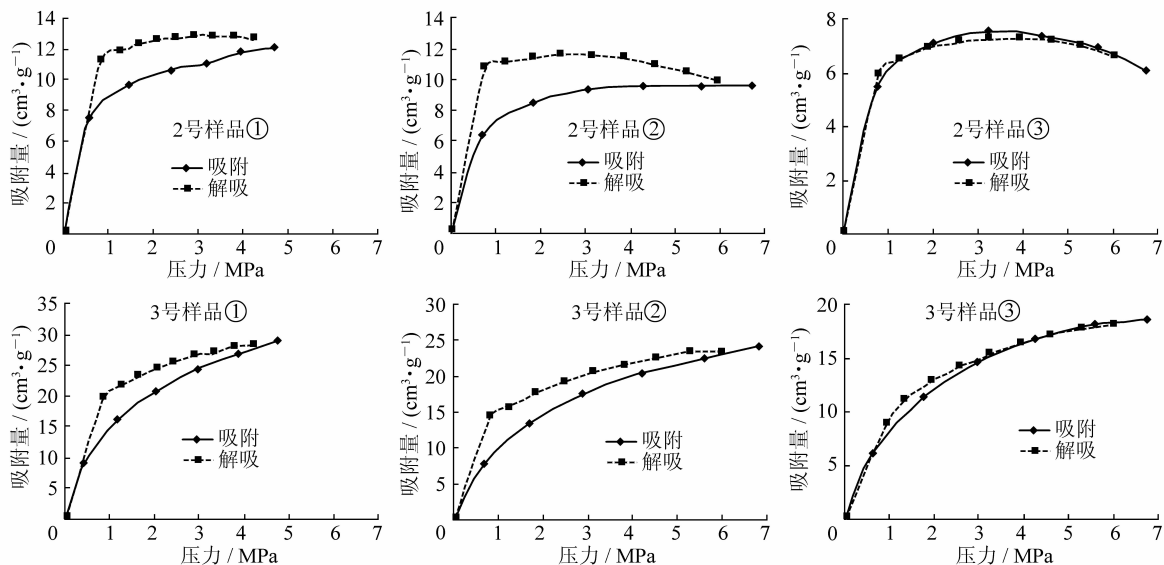


图 1 等温吸附-解吸可逆性实验成果

Fig. 1 Adsorption-desorption isotherm reversible experiment results

1.3 游离相中组分浓度变化的测定

CH₄ 和 CO₂ 的吸附能力不同, 在其混合气体的吸附-解吸实验过程中, 各组分浓度会发生变化. 为了寻求变化规律, 在吸附-解吸实验中除测定混合气体的平衡压力外, 还测定游离相中气体的化学成分. 对 2 号和 3 号煤样, 笔者分别做了 3 组 CH₄, CO₂ 气体浓度变化实验, 原始气体浓度: ① 47.14% 的 CH₄, 52.86% 的 CO₂; ② 67.61% 的 CH₄, 32.39% 的 CO₂; ③ 83.08% 的 CH₄, 16.92% 的 CO₂.

根据实验数据,绘制了吸附-解吸过程中 CH₄, CO₂ 游离相浓度变化曲线,如图2所示。

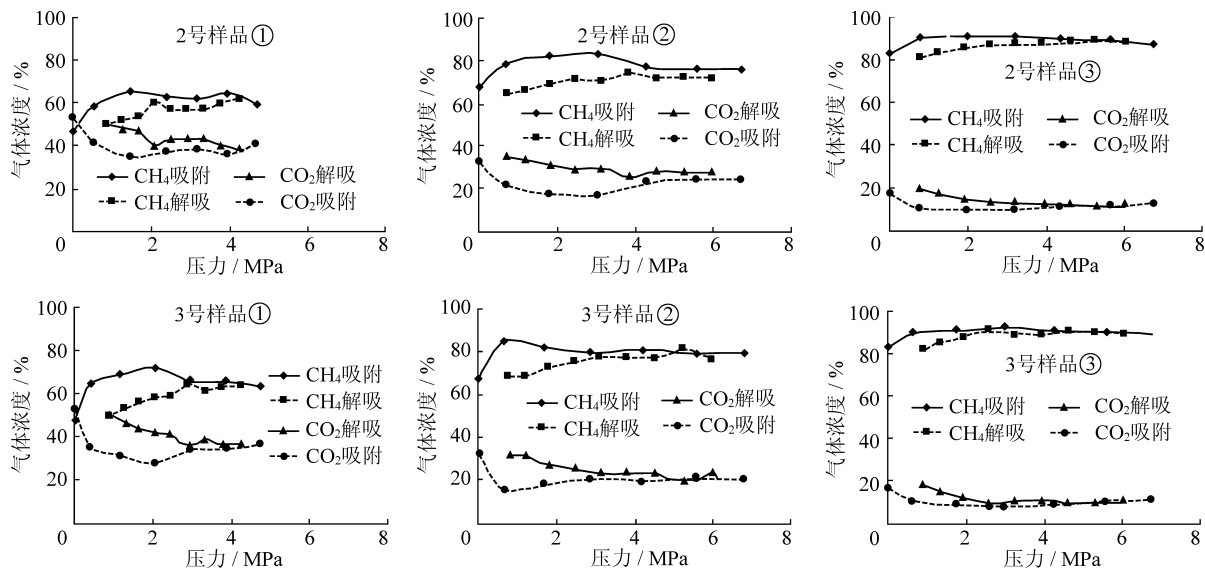


图2 CH₄, CO₂ 游离相浓度变化曲线

Fig. 2 Variation curves of CH₄ and CO₂ in isolation

2 讨论分析

2.1 二元混合气体的吸附-解吸规律

(1) 以往研究中对二元混合气体吸附-解吸的可逆性观点不统一^[10-13]。本次实验中,对于2号和3号煤样,CH₄/CO₂ 浓度之比越大,吸附-解吸曲线越接近重合;解吸曲线都滞后于吸附曲线,即在相同压力下,升压过程(吸附)中对混合气体的吸附量要比降压过程(解吸)中的吸附量低,这种现象2号煤样表现要比3号煤样强烈。实验表明,简单地利用吸附等温线来确定煤层的“临界解吸压力”和估算“最大可采量”是片面的,应采用解吸等温线来确定这2个参数。

(2) 相同条件下比较2号和3号煤样,3号煤样的吸附量明显大于2号煤样,这表明煤阶越高,煤对二元混合气体的吸附能力越强。

(3) CO₂ 所占比例越大,相同压力下,混合气体的吸附量越大。表明 CO₂ 的吸附能力大于 CH₄, 在二元混合气体竞争吸附中 CO₂ 占据优势。

(4) 2号煤样②吸附等温线的形状发生了变化,吸附量随压力的升高达到极大值,在极大值以后,随压力的进一步升高,吸附量不但不升高反而下降。在二元混合气体的等温吸附过程中,每种气体不是独立吸附的,存在着相互竞争;吸附平衡是一种动态平衡,混合气体在煤中的吸附和解吸一直在进行,而分子间范德华力较小的气体会被从煤表面置换下来,其中一部分可能又被吸附到新的吸附位,这样首先靠近煤孔隙表面吸附能力强的 CO₂ 去竞争置换周围的 CH₄。开始时二元混合气体随着压力的增大吸附量增大,达到极大值时为一种动态平衡,随着压力继续增大,这种平衡被打破,部分吸附相的 CH₄ 被 CO₂ 置换。因此,CO₂ 和 CH₄ 吸附能力的差异性是导致此现象发生的主要原因。

原始浓度 CH₄/CO₂ 越大,相同压力下,混合气体吸附量越低,在吸附过程中更容易达到饱和,吸附量达到极大值越早出现。随着压力继续增大,2号煤样①和②及3号煤样①,②和③吸附等温线也将会达到极大值。

2.2 游离相中的组分浓度变化规律

(1) 在吸附阶段,开始时吸附能力较强的 CO₂ 气体优先大量吸附,造成游离相中的 CO₂ 气体浓度迅

速下降, CH_4 浓度相对升高; 随着吸附实验的继续, CO_2 吸附速率逐渐降低, 而 CH_4 的吸附速率逐渐增加, 使游离相中的 CO_2 浓度缓慢升高, CH_4 浓度相对降低. 在解吸阶段, 初始时 CH_4 优先被解吸, 所以混合气体中游离相的 CH_4 浓度升高, CO_2 浓度相对降低; 随着解吸实验的继续, CH_4 解吸速率降低, 而 CO_2 的解吸速率迅速增加, 使游离相中的 CO_2 浓度升高, CH_4 浓度相对降低.

吸附实验或解吸实验结束时, 游离相中的 CO_2 浓度低于原始二元混合气体中的 CO_2 浓度, CH_4 浓度高于原始气体中 CH_4 浓度. 原始浓度 CO_2/CH_4 越大, 上述变化越明显.

(2) 通过对吸附-解吸实验过程中 CO_2 和 CH_4 游离相中浓度变化规律的分析, 表明 CO_2 在与 CH_4 的竞争吸附中占据优势, 注入 CO_2 可以有效地置换或驱替煤层 CH_4 , 通过竞争吸附替代作用提高 CH_4 解吸速率和解吸量; 游离相中 CH_4 和 CO_2 浓度变化的快慢反映了 CH_4 解吸率和 CO_2 吸附率的高低, 图 2 显示注入 CO_2 气体的数量越大、相对浓度越高, 单位压差 CH_4 解吸率和 CO_2 吸附率就越高.

3 结 论

(1) CH_4 和 CO_2 二元混合气体吸附和解吸曲线存在差异, 应采用解吸等温线来确定煤层的“临界解吸压力”和估算“最大可采量”.

(2) 煤对 CH_4 和 CO_2 二元混合气体的吸附能力随煤阶增高而增强.

(3) CO_2 和 CH_4 吸附能力的差异性是导致实验中高压阶段吸附量小于低压时的现象发生的主要原因.

(4) 吸附过程中, CO_2 组分的吸附速率是先快后慢, 而 CH_4 组分的吸附速率先慢后快, 解吸时则相反; 原始浓度 CO_2/CH_4 越大, 单位压差 CO_2 吸附和 CH_4 解吸越快; 吸附和解吸平衡时, 游离相中的 CO_2 浓度低于原始混合气体中的 CO_2 浓度, CH_4 浓度高于原始气体中 CH_4 浓度. CO_2 在与 CH_4 的竞争吸附中占据优势, 注入 CO_2 可以有效地置换或驱替煤层 CH_4 , 注入 CO_2 气体的数量越大、相对浓度越高, 单位压差 CH_4 解吸率和 CO_2 吸附率就越高.

参考文献:

- [1] 贾承造. 煤层气资源量评估方法 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2007.
Jia Chengzao. Evaluation method on coalbed methane resource [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2007.
- [2] 郑爱玲, 王新海, 江山, 等. 煤层多元气体相互作用与替代机理研究方向 [J]. 天然气地球科学, 2004, 15 (4): 352-354.
Zheng Ailing, Wang Xinhai, Jiang Shan, et al. The direction of research for interaction and substitute mechanism of multi-element gas in coal [J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15 (4): 352-354.
- [3] 唐书恒, 汤达祯, 杨起. 二元气体等温吸附实验及其对煤层甲烷开发的意义 [J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2004, 29 (2): 219-223.
Tang Shuheng, Tang Dazhen, Yang Qi. Binary-component gas adsorption isotherm experiments and their significance to exploitation of coalbed methane [J]. Earth Science (Journal of China University of Geosciences), 2004, 29 (2): 219-223.
- [4] 唐书恒, 汤达祯, 杨起. 气体等温吸附-解吸中气分的变化规律 [J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33 (4): 448-452.
Tang Shuheng, Tang Dazhen, Yang Qi. Variation regularity of gas component concentration in binary-component gas adsorption-desorption isotherm experiments [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2004, 33 (4): 448-452.
- [5] 吴建光, 叶建平, 唐书恒. 注入 CO_2 提高煤层气产能的可行性研究 [J]. 高校地质学报, 2004, 10 (3): 219-223.
Wu Jianguang, Ye Jianping, Tang Shuheng. A feasibility study on CO_2 injection for enhancing the coalbed methane recovery [J]. Geological Journal of China Universities, 2004, 10 (3): 219-223.
- [6] 张晓红, 钱春江, 彭建新. 煤中多元气体的吸附与解吸 [J]. 试采技术, 2004, 25 (3): 23-24.
Zhang Xiaohong, Qian Chunjiang, Peng Jianxin. Adsorption and desorption of multi-component gas in coal [J]. Well Testing and Production Technology, 2004, 25 (3): 23-24.

- [7] 于洪观, 范维唐, 孙茂远, 等. 煤对 CH_4/CO_2 二元气体等温吸附特性及其预测 [J]. 煤炭学报, 2005, 30 (5): 618-622.
- Yu Hongguan, Fan Weitang, Sun Maoyuan, et al. Characteristics and predictions for adsorption isotherms of methane/carbon dioxide binary gas on coals [J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30 (5): 618-622.
- [8] 唐书恒, 郝多虎, 汤达祯, 等. 煤对二元气体等温吸附过程中的组分分馏效应 [J]. 科学通报, 2005, 50 (增刊 I): 64-66.
- Tang Shuheng, Hao Duohu, Tang Dazhen, et al. Fractionation effect of component on coal in the progress of binary-component gas adsorption isotherm [J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50 (Sup. 1): 64-66.
- [9] 于洪观, 范维唐, 孙茂远, 等. 高压下煤对 CH_4/CO_2 二元气体吸附等温线的研究 [J]. 煤炭转化, 2005, 28 (1): 43-47.
- Yu Hongguan, Fan Weitang, Sun Maoyuan, et al. Study on adsorption isotherm of CH_4/CO_2 binary mixtures on coal under high pressure [J]. Coal Conversion, 2005, 28 (1): 43-47.
- [10] Harpalani S, Pariti U M. Study of coal sorption isotherm using a multi-component gas mixture [A]. International Coal bed Methane Symposium [C]. USA: Alabama, 1993: 151-160.
- [11] Greaves K H, Bowen L. Multi-component gas adsorption-desorption behavior of coal [A]. Proceedings of the International Coal-bed Methane Symposium [C]. 1993: 197-205.
- [12] Chaback J, Morgan D, Yee D. Sorption irreversibilities and mixture compositional behavior during enhanced coal bed methane recovery processes [A]. Gas technology conference [C]. SPE 35622, 1996.
- [13] 张遂安, 叶建平, 唐书恒, 等. 煤对甲烷气体吸附-解吸机理的可逆性实验研究 [J]. 天然气工业, 2005, 25 (1): 44-46.
- Zhang Suian, Ye Jianping, Tang Shuheng, et al. The reversible research of adsorption and desorption mechanism about gas on coal [J]. Natural Gas Industry, 2005, 25 (1): 44-46.

神华与华润签订5年8 500万 t 煤炭供应协议

3月28日, 神华集团与华润集团在香港签订了全面战略框架协议, 该协议确定, 未来5 a 神华集团向华润集团供应电力用煤8 500万 t, 并约定了煤炭价格的确定原则。

双方表示, 这一锁定未来5 a 煤炭供需数量和价格的做法, 是国家一直倡导的煤电双方建立长期稳定合作关系的有益尝试, 也是双方在煤电价格多年博弈背景下走出的一盘战略“和棋”。

协议确定了未来双方将在6方面展开深层战略合作: ① 建立煤炭供应长期战略合作, 即在2009—2013年, 双方签订总量为8 500万 t 的煤炭供应计划, 双方承诺在遵守市场定价机制的基础上, 保持煤炭价格的相对稳定, 并明确规定了年度购销合同的谈判时间; ② 双方今后将在煤矿开发、安全生产、技术支持等方面开展深度合作; ③ 双方将在沿江、沿海适合地区共同投资建设煤炭储备中转基地, 以增强辐射力、加强物流链条的全方位合作; ④ 在合作区域内通过电力资产的相互参股整合和重组, 推进电力资产的优化升级; ⑤ 利用双方优势, 推进燃气业务合作; ⑥ 开展房地产领域的广泛合作。

摘自“中国煤炭工业网”