

储层温度下甲烷的吸附特征

冯艳艳, 储伟, 孙文晶

(四川大学 化学工程学院 四川 成都 610065)

摘 要: 通过对煤样处理, 用低温氮气吸附法对其进行表征, 采用自行研制的吸附装置, 在不同温度 (25、40、55 °C)、不同压力 (0~3.5 MPa) 下进行甲烷吸附实验, 以研究储层温度下甲烷在不同孔结构煤样上的吸附特征。采用 Langmuir 方程对数据拟合, 得出孔结构的变化对甲烷吸附起着重要作用。处理后煤样的比表面积、孔容和微孔含量增加, 导致煤样甲烷吸附量变大; 随着吸附温度的升高, 甲烷吸附量变小, 压力越大这种变化趋势越明显; Langmuir 饱和吸附量随温度的增大而减小。选用 Polanyi 吸附势理论拟合数据, 结果表明: 对于同一吸附体系, 吸附特性曲线是惟一的, 与吸附温度无关。处理后煤样的吸附势和吸附量增加, 由此可见孔结构是吸附性能变化的重要影响因素。

关键词: 甲烷; 吸附特征; 储层温度; 孔结构

中图分类号: TD712.6; TD712.1 文献标志码: A

Adsorption characteristics of methane on coal under reservoir temperatures

FENG Yan-yan, CHU Wei, SUN Wen-jing

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In order to study the adsorption characteristics of methane on coal with different pore structures under reservoir temperatures, the coal sample was treated by mixed acid and was characterized by N₂ adsorption. Methane adsorption was conducted at temperatures of 25, 40, 55 °C within the pressure range of 0–3.5 MPa. The Langmuir equation was applied to fitting the experimental data. The results show that the pore structure and temperature have significant effects on the adsorption capacity of coal. The surface area, pore volume and micropores are enhanced for the treated coal sample, resulting in the increase of the amount of methane adsorption. With the temperature increasing, the adsorption capacities decreases, which is in good agreement with the saturated adsorption amount, and the larger the pressure is, the stronger the change tendency becomes. Moreover, the Polanyi adsorption potential theory was employed to fit the data, and the results represent that the adsorption characteristic curve is independent of temperature. The adsorption potential and adsorption capacity increases with the treated coal sample, suggesting that the pore structure plays an important role in the variation of adsorption capacity.

Key words: methane; adsorption characteristic; reservoir temperature; pore structure

煤与煤层气共采是钱鸣高院士和缪协兴教授等提出的绿色开采的有机组成部分^[1]。煤层气产生于成煤过程, 主要以吸附状态储存于煤层中。随着煤矿开采深度的加大, 含瓦斯煤层微孔隙、低渗透、高吸附的赋存特征越来越显现出来。在煤与瓦斯共采过程中, 瓦斯难以抽采所导致的煤矿事故及能源浪费等问

题困扰着煤矿的生产。因此, 煤对瓦斯的吸附/解吸行为的研究引起了众多学者的兴趣^[2-3]。

煤层作为储气层, 具有以下特征: ①在一定温度和压力作用下具有吸附和容纳气体的能力; ②具有双重孔隙结构, 包含孔隙和裂隙两大系统^[4-6]。由于瓦斯吸附/解吸作用主要发生在煤体的孔隙中, 因此应

该把更多的目光放在煤体孔隙结构对煤层吸附/解吸性能的影响研究上^[7]。文献[5]表明,煤样主要包括吸附孔(<100 nm)和渗透孔(>100 nm)。其中,吸附孔包括微孔(<10 nm)和中孔(10~100 nm),微孔是发生气体吸附的主要部位,并且微孔与煤样气体吸附量在一定范围内呈正相关关系。此外,比表面积、孔容和孔径分布对吸附过程也都有影响^[4-5,7-8]。

在煤的演化过程中,煤层的埋深不断变化,煤体储层温度和压力是一个动态变化过程。因此,在煤与瓦斯共采过程中,需要不同储层温度(0~80 ℃)和压力下煤样对瓦斯的吸附数据,以计算瓦斯的含量来预防瓦斯突出事故^[9]。将 Polanyi 吸附势理论应用于煤-瓦斯吸附体系,根据某一温度下的等温吸附数据,建立吸附特性曲线,以预测任意温度和压力下的吸附量。文献[10]由 40 ℃ 吸附特性曲线预测 30、50 ℃ 的吸附等温线,其平均相对误差仅为 1.72% 和 0.92%,预测效果较好。同样,文献[11-13]也用 Polanyi 吸附势理论得到吸附特性曲线预测某一温度和压力下的甲烷吸附量,为煤层气的开采提供了一定的理论指导。此外,采用吸附势理论可以大大节省实验工作量,为研究宽温度区间的煤-瓦斯吸附提供一种有效手段。

本文主要分析孔结构和温度对甲烷吸附的影响,并选用 Langmuir 方程和 Polanyi 吸附势理论对实验数据进行拟合,研究储层温度下不同孔结构的煤样对甲烷的吸附特征^[14-15]。

1 实验

1.1 样品处理及表征

实验煤样为青海兴青煤田的烟煤。将煤样破碎、筛分,制备成 0.18~0.38 mm 颗粒,在 110 ℃ 真空干燥 24 h,贮存于密封罐中备用,样品记为 XD₀。煤样的工业分析结果见表 1。称取煤样 XD₀ 60 g,置于 250 mL 塑料烧杯中,在混酸条件下 70 ℃ 处理 5 h,以达到脱灰的目的。混酸由蒸馏水 40%、浓 HCl 45%、HF 15%(均为体积分数)配制,其中 HCl 以除去碳酸盐矿物,HF 以除去硫酸盐和硅酸盐^[3]。脱灰结束后,过滤并用蒸馏水除去残留酸性物,充分洗涤至中性,置于 110 ℃ 真空干燥箱内干燥至恒重,记为 XD₁。

表 1 煤样 XD₀ 的工业分析

FC _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	M _{ad}
58.90	15.71	24.18	1.21

采用美国比表面及孔径分析测试仪 (NOVEA1000e) 来表征煤样的孔结构。在氮气吸附前,样品在 393 K 真空下脱气 14 h。比表面积、孔容和平均孔径用 NLDFT 方程测定,孔径分布则用 BJH 方法计算^[2-3]。

1.2 甲烷吸附实验

采用静态容量法,通过 RK 状态方程计算甲烷的吸附量。测试系统由样品槽和参比槽组成。实验采用水浴控制吸附温度,参比槽和吸附槽均置于恒温水浴中^[3]。实验流程^[2-3]如图 1 所示。测试前,样品在 25 ℃ 真空状态下脱气 0.5 h。测试时首先用 He 测定样品槽自由体积,然后将样品槽温度调到所要求的吸附温度,待温度稳定后进行吸附实验。具体操作方法如下:关闭两槽之间的阀门,向参比槽中注入甲烷并达到给定压力,打开阀门,气体进入样品槽内,吸附开始进行。待压力在允许变化范围内时,即达到吸附平衡。实验结束后,通过平衡前后的压力、温度来计算每一平衡压力下的吸附量。

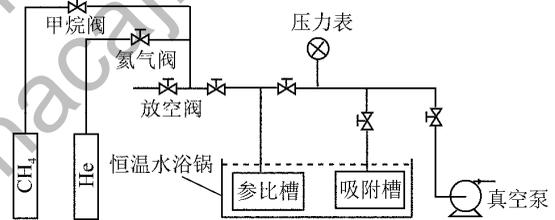


图 1 甲烷吸附实验流程

Fig. 1 Diagram of methane adsorption process

1.3 吸附特性曲线

吸附势理论认为,吸附空间各处存在吸附势 ε , ε 相当于将 1 mol 气体从外部空间吸引到某点所需要做的功。煤-甲烷吸附体系被认为是物理吸附,其主要作用力是色散力,而色散力是与温度无关的作用力,所以,在同一吸附体系中,吸附特性曲线是唯一的^[10-13]。

$$\varepsilon = - \int_p^{P_0} V dp = \int_p^{P_0} \frac{RT}{P} dP = - RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

$$\omega = \frac{QM}{22400\rho} \quad (2)$$

$$\rho = \rho_b \exp[-0.0025(T - T_b)] \quad (3)$$

$$P_0 = P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^k \quad (4)$$

式中 ε 为吸附势, J/mol; P 为甲烷在温度 T 时的平衡吸附压力, MPa; P_0 为甲烷在温度 T 时的饱和蒸气压, MPa; R 为气体常数, J/(mol · K); T 为平衡温度, K; ω 为吸附空间, cm³/g; Q 为在恒定温度 T 、平衡压力 P 时的甲烷吸附量, cm³/g; M 为甲烷的摩尔质量,

g/mol ; ρ 为吸附相密度, g/cm^3 ; ρ_b 为沸点下的甲烷密度 g/cm^3 ; T_b 为甲烷的沸点温度, K ; P_c 为甲烷的临界压力, MPa ; T_c 为甲烷的临界温度, K ; k 为参数, 取 2.7。

吸附特性曲线可由三阶多项式拟合, 表达式为

$$\varepsilon = A + B\omega + C\omega^2 + D\omega^3 \quad (5)$$

式中 A, B, C, D 为常数。

2 结果与讨论

2.1 低温氮气吸附

为分析煤样的孔结构对其甲烷吸附性能的影响, 采用低温氮气吸附实验对煤样进行表征(表 2)。

表 2 煤样的孔结构参数

Table 2 Physical properties of the coal samples

样品	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/ ($10^{-3} cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔 径/nm
XD_0	1.162	1.913	1.232
XD_1	1.875	5.529	3.169

从表 2 可知, 脱灰处理后, 煤样的比表面积和孔容明显增加, 与样品 XD_0 相比, XD_1 的比表面积由原来的 $1.162 m^2/g$ 增加至 $1.875 m^2/g$, 增加了 61.36%, 而孔容增加了近 2 倍, 表明脱灰处理具有活化作用, 改变了煤样的孔结构, 移走了原先堵塞在孔径处的灰分(碳酸盐、硫酸盐及硅酸盐等矿物质), 使其微孔增加, 孔发育更加完全。此外, 煤样的平均孔径增至 $3.169 nm$, 表明有更多的孔转化为吸附孔。煤样中的吸附孔通常为小于 $10 nm$ 的微孔^[5-7]。孔径分布如图 2 所示, 脱灰处理使孔径分布微孔明显改变, 样品 XD_1 的微孔含量急剧增加, 这有利于甲烷吸附。

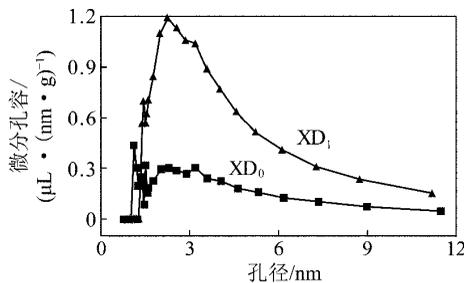


图 2 煤样的孔径分布(BJH 方法)

Fig. 2 Pore size distribution obtained by applying the BJH equation

2.2 甲烷吸附

吸附能力的大小与吸附剂的物理结构有很大关系^[2-4, 7-8]。通过对煤样进行处理改变煤样的孔结

构, 以研究储层温度下孔结构对甲烷吸附的影响。由于煤层的温度和压力是动态变化的, 因此吸附温度分别为 $25, 40$ 和 $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 压力为 $0 \sim 3.5 MPa$, 等温吸附线如图 3 所示。

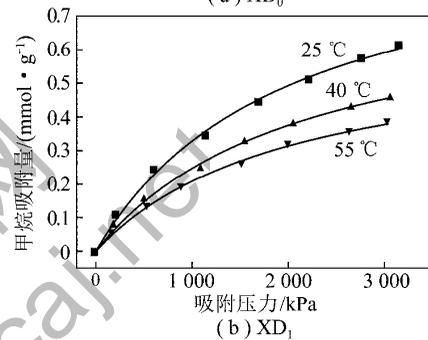
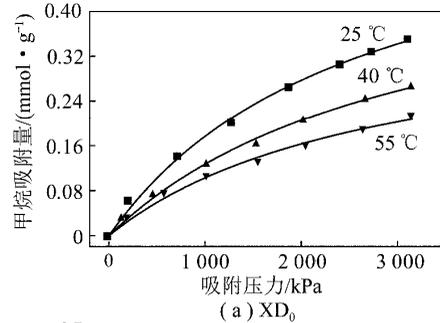


图 3 煤样对甲烷的等温吸附曲线

Fig. 3 Equilibrium isotherms obtained by applying Langmuir model

在实验范围内, 煤样吸附甲烷满足 Langmuir 吸附模型。吸附等温线符合微孔固体介质的 I 型吸附等温线, 这与低温氮气吸附结果相吻合。脱灰处理后, 煤样 XD_1 的微孔更加发育, 具有更大的微孔表面积, 能吸附更多的甲烷气体。而 XD_0 微孔较少, 表面积小, 吸附能力低。

从图 3 可以看出, 温度和压力对煤样的吸附量均有影响, 压力越大, 温度越低, 甲烷吸附量越大。在固定储层温度下, 随着压力的增加, 吸附量呈增大趋势; 压力继续增加, 吸附量的增加速度变缓, 到一定压力后变化很小。这是因为, 当甲烷压力增加时, 甲烷分子撞击煤样孔隙表面的概率增加, 吸附速度加快, 甲烷气体分子在煤样孔隙表面上排列的稠密度增加, 进而吸附量增加。当吸附达到饱和后, 吸附量不再随压力变化。温度对解吸起促进作用, 随着温度升高, 吸附气体减少, 压力越大这种变化趋势越明显^[12]。虽然温度升高有利于甲烷在煤层内部的扩散, 但是由于吸附过程为放热反应, 温度升高最终导致煤对气体的吸附能力降低。压力和温度相比, 前者对吸附的影响较大。在吸附达到饱和之前, 随着压力的增加, 吸附量发生较大的变化, 而对于不同的吸附温度, 吸附量变化较小。

对于不同煤样, 吸附量的差异主要反映在饱和吸附量 a 值上, 而 P_L 是一个和温度及吸附质有关的参数, 温度变化引起的吸附量的变化主要反映在 P_L 值上^[6]。选用 Langmuir 方程对吸附曲线拟合, 得出 a 和 P_L 值, 以研究温度和压力与甲烷吸附量之间的关系。Langmuir 方程拟合的参数列于表 3, a 值越大, 样品的吸附能力越强; P_L 反映解吸速率和吸附速率的关系, P_L 越小, 表明吸附速度越快, 曲线越陡。

表 3 等温吸附曲线的朗格缪尔拟合参数

Table 3 Langmuir constant values of equilibrium isotherms

样品	储层温度/℃	饱和吸附量 a / (mmol · g ⁻¹)	P_L / MPa
XD ₀	25	0.644	2.632
	40	0.533	3.226
	55	0.392	2.778
XD ₁	25	0.983	1.961
	40	0.775	2.128
	55	0.632	2.041

表 3 中 Langmuir 方程参数变化趋势是: 对于同一吸附温度下不同的煤样, a 的大小顺序为 XD₁ > XD₀。脱灰处理后煤样的甲烷吸附能力有较大的提高, 原因在于脱灰处理除去了残余在煤样孔隙中的灰分等杂质, 使煤粒表面疏水性增强, 同时增大了煤样的比表面积、微孔, 而微孔的增加使甲烷气体的赋存空间增加, 有利于吸附的进行。此外, a 值随吸附温度的升高呈降低趋势。当温度升高时, 气体的无规则运动加剧, 分子之间的碰撞加强, 而且吸附分子的动能也变大, 获得大于吸附势垒的机会也越多, 甲烷与煤表面的接触时间减小, 有效吸附位减少, 煤的饱和吸附量降低。

利用吸附温度分别为 25, 40, 55 °C 时的吸附数据, 根据式 (1) ~ (4), 分别得出吸附势 ε 和吸附空间 ω , 依照式 (5) 对其进行多项式拟合, 结果如图 4 和表 4 所示。由图 4 可知, 对于同一吸附体系, 吸附特性曲线是惟一的, 与吸附温度无关。XD₁ 的吸附特性曲线在 XD₀ 之上, 即 XD₁ 的吸附能力强于 XD₀, 表明脱灰处理使煤的孔隙结构发生了变化, 微孔和孔容增加, 导致吸附势和吸附量增加, 可见孔结构的变化是吸附性能变化的重要影响因素。

外推拟合曲线, 当 ε 值为 0 时, 曲线与 x 轴的交点为极限吸附空间, 根据式 (2) 反算出极限吸附量。XD₀ 的极限吸附量为 0.493 ~ 0.531 mmol/g, XD₁ 的极限吸附量为 0.790 ~ 0.851 mmol/g, 二者都在 Langmuir 方程拟合的饱和吸附量范围内 (25 ~ 55 °C), 表

明采用吸附势理论来拟合甲烷实验数据有一定的可行性, 并且吸附特性曲线可以预测某一温度、某一压力下的甲烷吸附量, 为煤层气的开采提供了参考^[10-13, 15]。

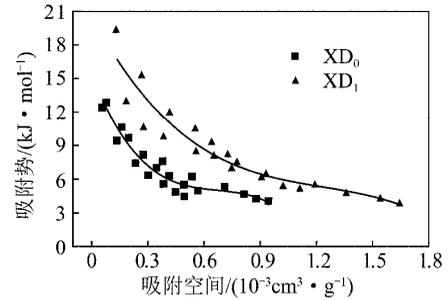


图 4 煤-甲烷吸附体系的吸附特性曲线

Fig. 4 Adsorption characteristics curves of coal-methane adsorption systems

表 4 Polanyi 吸附势理论拟合的吸附特性曲线参数

Table 4. Parameters of adsorption characteristics curves obtained by applying Polanyi adsorption potential theory

样品	$\varepsilon - \omega$ 拟合曲线	R^2	极限吸附量 / (mmol · g ⁻¹)
XD ₀	$\varepsilon = -30.561\omega^3 + 61.476\omega^2 - 42.903\omega + 15.365$	0.92	0.493 ~ 0.531
XD ₁	$\varepsilon = -6.329\omega^3 + 23.430\omega^2 - 31.654\omega + 20.594$	0.88	0.790 ~ 0.851

3 结 论

(1) 脱灰处理后, 煤样的孔结构进一步发展。与原煤样相比, 比表面积、孔容和微孔含量都有所增加, 且处理后的煤样孔发育更完全。

(2) 甲烷吸附量与孔结构有着直接联系。比表面积、孔容和微孔越多的样品, 吸附量越大。在某固定温度下, 在吸附未达到饱和时, 压力与吸附量呈正相关关系, 压力加大会造成吸附量上升, 吸附饱和后吸附量则变化很小。此外, 随着吸附温度的升高, 两个样品的甲烷吸附量均下降。

(3) 采用 Polanyi 吸附势理论来拟合甲烷吸附数据, 当 ε 值为 0 时, 曲线与 x 轴的交点为极限吸附空间。根据计算公式, 则 XD₀ 的极限吸附量为 0.493 ~ 0.531 mmol/g, XD₁ 的极限吸附量为 0.790 ~ 0.851 mmol/g, 二者都在 Langmuir 方程拟合的饱和吸附量范围内 (25 ~ 55 °C), 表明吸附势理论拟合吸附数据具有一定的可行性, 并且可以预测某个温度、某压力下的甲烷吸附量。

参考文献:

- [1] 汪 锋,代凯旋,周中文,等. 煤与煤层气共采的研究进展与面临的问题[J]. 中国煤层气, 2010, 7(2): 45-47.
Wang Feng, Dai Kaixuan, Zhou Zhongwen, et al. The researching progress and problems of the extraction of coal and coalbed methane [J]. China Coalbed Methane 2010, 7(2): 45-47.
- [2] Luo Jingjie, Chu Wei, Xie Heping, et al. Experimental and modeling study of methane adsorption on activated carbon derived from anthracite [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(12): 4919-4926.
- [3] 冯艳艳, 黄利宏, 储 伟. 表面改性对煤基活性炭及其甲烷吸附性能的影响[J]. 煤炭学报, 2011, 36(12): 2080-2085.
Feng Yanyan, Huang Lihong, Chu Wei. Surface modification of coal-based activated carbon and its effects on methane adsorption [J]. Journal of China Coal Society 2011, 36(12): 2080-2085.
- [4] Yuri B Melnichenko, He Lilin, Richard Sakurovs, et al. Accessibility of pores in coal to methane and carbon dioxide [J]. Fuel, 2012, 91(1): 200-208.
- [5] 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.
- [6] 杨 威, 罗德刚, 林柏泉, 等. 煤对瓦斯吸附特征研究 [J]. 煤炭技术, 2011, 30(1): 3-5.
Yang Wei, Luo Degang, Lin Baiquan, et al. Study of characteristic of coal absorbing gas [J]. Coal Technology 2011, 30(1): 3-5.
- [7] 易 俊, 姜永东, 鲜学福. 煤层微孔中甲烷的简化双扩散数学模型 [J]. 煤炭学报, 2009, 34(3): 355-360.
Yi Jun, Jiang Yongdong, Xian Xuefu. Predigested bidisperse diffusion mathematical model of methane in coal micropore [J]. Journal of China Coal Society 2009, 34(3): 355-360.
- [8] Garnier Ch, Finqueneisel G, Zimmy T, et al. Selection of coals of different maturities for CO₂ storage by modelling of CH₄ and CO₂ adsorption isotherms [J]. International Journal of Coal Geology 2011, 87(2): 80-86.
- [9] 谢振华, 陈绍杰. 水分及温度对煤吸附甲烷的影响 [J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(2): 42-44.
Xie Zhenhua, Chen Shaojie. Effect of moisture and temperature to CH₄ adsorption of coal [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2007, 29(2): 42-44.
- [10] 陈绍杰, 陈学习, 柏 松, 等. 基于吸附势理论的煤-甲烷吸附等温线预测 [J]. 华北科技学院学报, 2009, 6(2): 30-32.
Chen Shaojie, Chen Xuexi, Bai Song, et al. Prediction for isothermal adsorption curve of coal/CH₄ based on adsorption potential theory [J]. Journal of North China Institute of Science and Technology, 2009, 6(2): 30-32.
- [11] 李 明, 顾安忠, 鲁雪生, 等. 吸附势理论在甲烷临界温度以上吸附中的应用 [J]. 天然气化工, 2003, 28(5): 28-31.
Li Ming, Gu Anzhong, Lu Xuesheng, et al. Study on methane adsorption above critical temperature by adsorption potential theory [J]. Chemical Engineering of Gas 2003, 28(5): 28-31.
- [12] 姜 伟, 吴财芳, 姜 玮, 等. 吸附势理论在煤层气吸附解吸研究中的应用 [J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(5): 102-104.
Jiang Wei, Wu Caifang, Jiang Wei, et al. Application of adsorption potential theory to study on adsorption-desorption of coal bed methane [J]. Coal Science and Technology 2011, 39(5): 102-104.
- [13] 苏现波, 林 萌, 林晓英, 等. 吸附势理论在煤层甲烷吸附中的应用 [J]. 中国煤层气, 2006, 3(2): 28-30.
Su Xianbo, Lin Meng, Lin Xiaoying, et al. Study of methane adsorption on coal with adsorption potential theory [J]. China Coalbed Methane 2006, 3(2): 28-30.
- [14] 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. The effect of temperature on the adsorbing capability of coal [J]. Journal of China Coal Society 2009, 34(6): 802-805.
- [15] 谢和平, 周宏伟, 薛东杰, 等. 煤炭深部开采与极限开采深度的研究与思考 [J]. 煤炭学报, 2012, 37(4): 535-542.
Xie Heping, Zhou Hongwei, Xue Dongjie, et al. Research and consideration on deep coal mining and critical mining depth [J]. Journal of China Coal Society 2012, 37(4): 535-542.