

文章编号:0253-9993(2007)05-0539-05

# 煤吸附 $^{13}\text{CH}_4$ 与 $^{12}\text{CH}_4$ 的特性曲线及其应用

苏现波, 陈 润, 林晓英, 郭盛强

(河南理工大学 资源与环境工程学院, 河南 焦作 454000)

**摘 要:** 根据实测的4个不同煤阶煤的等温吸附实验数据, 采用Dubinin建立的计算吸附空间的经验公式, 分别计算了 $^{13}\text{CH}_4$ 与 $^{12}\text{CH}_4$ 在4个煤样的吸附势及其吸附空间, 建立了煤吸附甲烷特性曲线的定量表达式. 结果发现, $^{13}\text{CH}_4$ 在煤表面的吸附势普遍高于 $^{12}\text{CH}_4$ , 也就是说 $^{13}\text{CH}_4$ 与 $^{12}\text{CH}_4$ 相比具有优先吸附、滞后解吸的特点. 这种差异具有随压力增加而增加的特点. 这一发现合理地解释了煤层气解吸实验中发现的先解吸甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 偏轻、后解吸偏重的现象, 同时也解释了浅部煤层甲烷碳同位素轻、深部重的地质现象.

**关键词:** 煤; $^{13}\text{CH}_4$ 与 $^{12}\text{CH}_4$ ; 吸附势; 特性曲线; 同位素分馏

中图分类号: P618.11 文献标识码: A

## The adsorption characteristic curves of $^{13}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_4$ on coal and its application

SU Xian-bo, CHEN Run, LIN Xiao-ying, GUO Sheng-qiang

(Institute of Resource and Environment Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

**Abstract:** Based on the measured isotherm data of methane on 4 coal samples, the adsorption potential and volume of  $^{13}\text{CH}_4$  and  $^{12}\text{CH}_4$  on coal were calculated with adsorption potential theory, and then the adsorption potential characteristic curve was drawn. The curve indicates that the adsorption potential of  $^{13}\text{CH}_4$  on coal is higher than that of  $^{12}\text{CH}_4$ , and it also increases with the pressure increasing. This implies that the coal is preference for  $^{13}\text{CH}_4$  adsorption and postponement for  $^{13}\text{CH}_4$  desorption. This mechanism can explain why the  $^{12}\text{CH}_4$  is firstly released from coal during the process of methane desorption and why the light  $\delta^{13}\text{C}$  of coalbed methane is distributed in the shallow part of basin and the heavy in the deep part of the basin.

**Key words:** coal;  $^{13}\text{CH}_4$  and  $^{12}\text{CH}_4$ ; adsorption potential; characteristic curve; isotopic fractionation

煤层气的主要成分为甲烷, 原始状态下其含量要占到95%以上, 其它还含有微量的 $\text{CO}_2$ 、重烃和惰性气体<sup>[1]</sup>. 甲烷在煤中的赋存状态以吸附为主, 占98%以上, 游离态和溶解态微量<sup>[1]</sup>. 因此, 吸附态甲烷是地质工作者关注的焦点. 以往大量的等温吸附实验表明, 甲烷在煤体孔隙表面的吸附隶属I型等温吸附线, 可采用兰氏方程定量表达<sup>[1]</sup>. 煤对甲烷的吸附能力受煤的性质、煤岩组分、煤阶、煤体变形、水分等内在因素的控制, 但关于这方面的研究基本达成一致认识<sup>[2-11]</sup>. 温度、压力对吸附能力的影响也已经明确<sup>[3,7,8,12-14]</sup>.

长期以来关于甲烷在煤表面的吸附势研究涉足者甚少, 有限的文献将吸附势理论引入到煤吸附甲烷研

收稿日期: 2006-05-11 责任编辑: 毕永华

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB211705); 国家自然科学基金资助项目(50534070)

作者简介: 苏现波(1963-), 男, 河南洛阳人, 教授. Tel: 0391-3987981, E-mail: suxianbo@263.net

究中,发现煤这种多孔碳质材料对甲烷的吸附完全可以用吸附势理论描述<sup>[15]</sup>.  $^{13}\text{CH}_4$  与  $^{12}\text{CH}_4$  在煤表面吸附势差异性的研究至今还没人涉足,致使以往发现的煤层气解吸、运移、同位素分馏现象无法得到合理解释. 探讨 $^{13}\text{CH}_4$  与  $^{12}\text{CH}_4$  在煤孔隙表面吸附势的差异性,合理解释以往发现的困惑人们的现象是本文的主旨.

## 1 实验与结果

为使研究更具有代表性,分别选取不同变质程度的4个煤样进行实验,测试结果如图1所示. 将4个不同煤阶煤样破碎至60目以下,在30℃下进行平衡水分后,采用Terratek公司生产的IS-100型等温吸附实验仪对煤样进行30℃等温吸附实验,最大平衡吸附压力为10MPa左右,吸附气体为 $\text{CH}_4$ . 为获得干燥无灰基吸附量,根据国家标准(GB212-91)进行煤的工业性分析,最终获取4个煤样的等温吸附数据和等温吸附线,如图1所示.

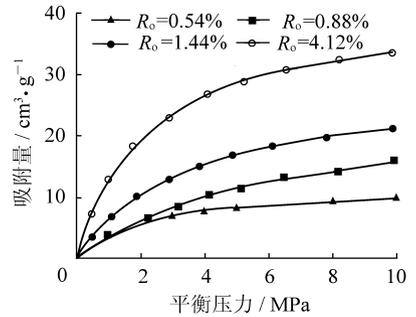


图1 甲烷在煤表面的实测等温吸附数据  
Fig. 1 The measured adsorption isotherm of methane on coals with different rank

## 2 吸附势和吸附空间的计算

诞生近100a的吸附势理论认为,气体与固体之间的吸附作用力为色散力,因此吸附与温度无关,吸附势按吸附空间的分布曲线是惟一的,该曲线称吸附特性曲线<sup>[16]</sup>. 该理论在非极性碳质吸附剂对气体的吸附中得到了成功应用<sup>[17-19]</sup>. 煤作为一种特殊的多孔碳质材料,对甲烷的吸附服从兰氏单分子层理论,这已为大量的吸附实验所证实. 但要了解不同温度下的吸附能力就必须进行实验,同时也无法比较 $^{13}\text{CH}_4$  与  $^{12}\text{CH}_4$  吸附的差异性. 本文将吸附势理论引入煤吸附甲烷的研究中,有效地弥补了这两个不足.

### 2.1 吸附势的计算

由吸附势理论建立的吸附势与压力的关系为

$$\varepsilon = \int_{p_h}^{p_0} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_0}{p_h}, \quad (1)$$

式中, $\varepsilon$ 为吸附势,J/mol; $p$ 为平衡压力,MPa; $p_0$ 为甲烷虚拟饱和蒸汽压力,MPa; $p_h$ 为理想气体在恒温下的平衡压力,MPa; $R$ 为普适气体常数, $R=8.3144\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ; $T$ 为绝对温度,K.

由于甲烷在煤体表面的吸附已经处于临界温度之上,临界条件下的饱和蒸汽压力便失去了物理意义. 本文采用了Dubinin建立的超临界条件下虚拟饱和蒸汽压力的经验计算公式<sup>[17]</sup>,即

$$p_0 = p_c (T/T_c)^2,$$

式中, $p_c$ 为甲烷的临界压力, $p_c=4.62\text{ MPa}$ ; $T_c$ 为甲烷的临界温度, $T_c=190.6\text{ K}$ .

### 2.2 吸附空间的计算

根据等温吸附数据和式(2)计算,得吸附空间(指煤中可供甲烷吸附的场所),即

$$w = V_{ad} M / \rho_{ad}, \quad (2)$$

式中, $w$ 为吸附空间, $\text{cm}^3/\text{g}$ ; $V_{ad}$ 为实测的吸附量, $\text{mol}/\text{g}$ ; $M$ 为甲烷的分子量, $\text{g}/\text{mol}$ ; $\rho_{ad}$ 为甲烷的吸附相密度, $\text{g}/\text{cm}^3$ , $\rho_{ad} = \rho_b \exp[-0.0025(T_1 - T_b)]$ <sup>[18]</sup>,其中, $\rho_b$ 为正常沸点时甲烷的液体密度, $\rho_b = 0.466\text{ g}/\text{cm}^3$ ; $T_1$ 为实测温度,此次实验温度为304K; $T_b$ 为甲烷沸点温度, $T_b = 111.6\text{ K}$ .

在采用式(2)计算不同煤样、不同压力下的吸附空间时,必须先将实测的标准状态下的吸附量换算成摩尔体积;同时分别计算 $^{13}\text{CH}_4$  与  $^{12}\text{CH}_4$  在煤孔隙表面的吸附空间,二者的差别是由分子量不同引起的.

### 2.3 吸附特性曲线的绘制

将上述公式计算的吸附势和与之对应的 $^{13}\text{CH}_4$  与  $^{12}\text{CH}_4$  在煤孔隙表面的吸附空间做图,获取吸附特性

曲线(图2). 该特性曲线可由三阶多项式拟合定量表达, 即

$$\varepsilon = a + bw + cw^2 + dw^3, \quad (3)$$

式中,  $a, b, c, d$  为常数, 通过计算的吸附势和吸附空间拟合获得.

反映4个煤样 $^{13}\text{CH}_4$ 与 $^{12}\text{CH}_4$ 吸附特性曲线的方程如图2所示.

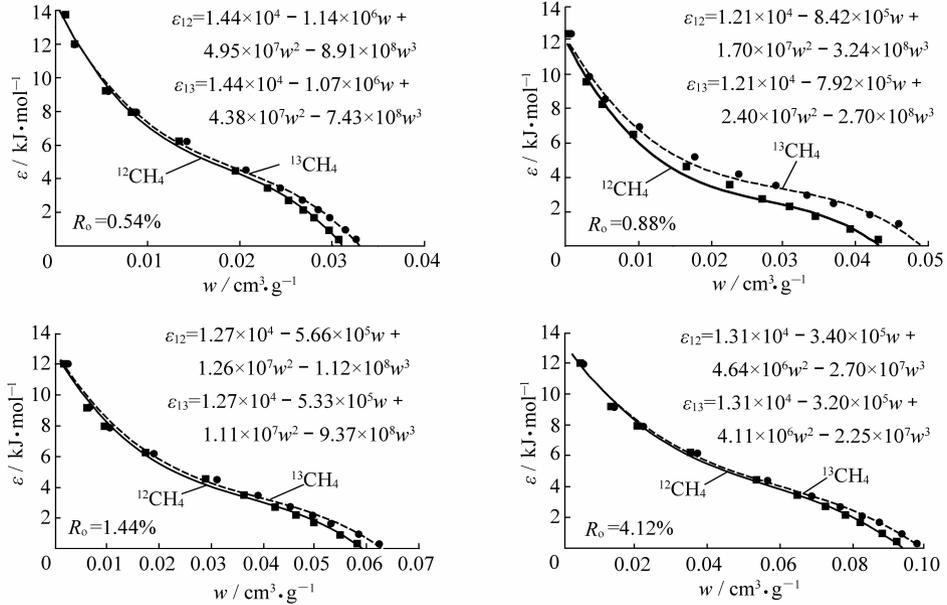


图2 煤吸附 $^{13}\text{CH}_4$ 与 $^{12}\text{CH}_4$ 的特性曲线

Fig. 2 The adsorption characteristic curves of  $^{13}\text{CH}_4$  and  $^{12}\text{CH}_4$  on coals with different rank

### 3 吸附特性曲线的应用

#### 3.1 不同温度等温吸附数据的获取

由实测的某一温度下的等温吸附数据, 建立吸附特性曲线, 由特性曲线可计算任意温度下的等温吸附数据. 即由特性曲线公式(3)计算吸附势对应的吸附空间, 将计算的吸附势代入式(1)计算某一温度下不同吸附势对应的压力, 就得到了一组各压力点对应的吸附相体积数据, 进而可绘制吸附等温线. 根据这些吸附等温线可预测储层条件下的煤层气含量.

#### 3.2 煤层甲烷碳同位素分馏机理的揭示

以往的研究表明: 煤层气解吸过程中 $^{12}\text{CH}_4$ 优先解吸、 $^{13}\text{CH}_4$ 滞后解吸<sup>[20]</sup>. 也就是说, 随解吸时间的增加, 解吸甲烷碳同位素具有变重趋势(表1). 同时也发现 $^{12}\text{CH}_4$ 的扩散、运移速率高于 $^{13}\text{CH}_4$ , 从而造成浅部煤层甲烷碳同位素轻、中深部重的现象<sup>[22]</sup>. 可见无论是实验室, 还是自然状态下都发现了 $^{12}\text{CH}_4$ 优先解吸、扩散、运移, 并引起同位素分馏现象. 但到目前为止还无法从机理上作出科学的解释.

本文建立 $^{13}\text{CH}_4$ 与 $^{12}\text{CH}_4$ 在煤孔隙表面的吸附特性曲线可对上述现象进行合理解释. 由4个不同煤阶煤吸附 $^{13}\text{CH}_4$ 与 $^{12}\text{CH}_4$ 的特性曲线可知:  $^{13}\text{CH}_4$ 在煤孔隙表面的吸附势与吸附空间普遍大于 $^{12}\text{CH}_4$ , 且有随压力增加而增加的趋势, 说明在高压下煤对 $^{13}\text{CH}_4$ 的选择性更强. 由式(1)可知, 在吸附势相同时, 吸附同样体积的甲烷所需的压力 $^{13}\text{CH}_4$ 比 $^{12}\text{CH}_4$ 低, 说明 $^{13}\text{CH}_4$ 与煤表面作用的色散力高于 $^{12}\text{CH}_4$ . 换句话说, 在等压条件下优先解吸的是 $^{12}\text{CH}_4$ . 从吸附势角度充分说明煤对 $^{13}\text{CH}_4$ 具有优先吸附、滞后解吸的特点. 这正是煤层 $^{12}\text{CH}_4$ 优先解吸、扩散、运移的主因, 也是甲烷碳同位素分馏的主要机理.

表 1 解吸过程中甲烷碳同位素的分馏<sup>[20,21]</sup>Table 1 The fractionation of methane carbon isotope during desorption<sup>[20,21]</sup>

| 煤 样      | 解吸时间/h | $\delta^{13}\text{C}/\%$ | 煤 样     | 解吸时间/h | $\delta^{13}\text{C}/\%$ | 煤 样   | 解吸时间/d | $\delta^{13}\text{C}/\%$ |
|----------|--------|--------------------------|---------|--------|--------------------------|-------|--------|--------------------------|
| HG2-4-1  | 4      | -3.308                   | HG3-3-1 | 4      | -3.523                   | V-3/1 | 1      | -5.760                   |
|          | 24     | -3.311                   |         | 24     | -3.491                   |       | 5      | -5.738                   |
|          | 96     | -2.988                   |         | 96     | -3.410                   |       | 15     | -5.694                   |
| HG2-13-1 | 4      | -3.776                   | HG3-9-2 | 4      | -3.580                   |       | 36     | 5.655                    |
|          | 24     | -3.398                   |         | 24     | -3.555                   | 50    | 5.635  |                          |
|          | 95     | -2.956                   |         | 96     | -3.458                   |       |        |                          |

## 4 结 论

根据 4 个不同煤阶煤样的等温吸附数据, 采用吸附势理论计算, 提出了绘制<sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 与<sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 在煤孔隙表面吸附的特性曲线的方法. 该特性曲线反映出煤对<sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 有优先吸附、滞后解吸的特点, 从而揭示了煤层甲烷解吸、扩散、运移引起同位素分馏的机理. 这一结论使得通过甲烷同位素的研究, 反映煤层气的解吸、扩散、运移、聚集过程成为现实.

## 参考文献:

- [1] 苏现波, 陈江峰, 孙俊民, 等. 煤层气地质学与勘探开发 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 43~53.
- [2] Mukhopadhyay P K, Macdonald D J. Relationship between methane/generation/adsorption potential—Micropore system, and permeability with composition and maturity - examples from the Carboniferous coals of Nova Scotia, Eastern Canada [A]. Proceeding of the 1997 Coalbed Methane Symposium [C]. Tuscaloosa: 1997. 183~193.
- [3] Yee D, Seidle J P, Hanson W B. Gas sorption on coal and measurement of gas content [J]. Hydrocarbons from Coal. AAPG, 1993 (Sup.): 203~218.
- [4] 苏现波, 张丽萍, 林晓英. 煤阶对煤吸附能力的影响 [J]. 天然气工业, 2005, 25 (1): 19~21.
- [5] Crosdale P J, Beamish B B, Valix M. Coalbed methane sorption related to coal composition [J]. International Journal of Coal Geology, 1998, 35: 147~158.
- [6] Yamazaki T, Akibayashi S, Yamaguchi S. The study of coal seam adsorbed gas and its chemical composition in Japan [A]. Proceeding of the 1997 Coalbed Methane Symposium [C]. Tuscaloosa: 1997. 577~585.
- [7] Unsworth J F, Fowler C S, Jones L F. Moisture in coal. 2. maceral effects on pore structure [J]. Fuel, 1989 (68): 18~26.
- [8] Gamson P K, Beamish B B. Coal type, microstructure and gas flow behavior of Bowen Basin coals [A]. Beamish B B, Gamson P K, eds. Symposium on Coalbed Methane Research and Development in Australia [C]. Queensland: James Cook Univ. of No. Queensland, 1992. 43~66.
- [9] 钟玲文, 张新民. 煤的吸附能力与其煤化程度和煤岩组成间的关系 [J]. 煤田地质与勘探, 1990, 18 (4): 29~35.
- [10] Beamish B B, Crosdale P J. Instantaneous outbursts in underground coal mines: an overview and association with coal type [J]. International Journal of Coal Geology, 1998, 35: 27~55.
- [11] Ettinger I, Eremin I, Zimakov B, et al. Natural factors influencing coal sorption properties. I. Petrography and sorption properties of coals [J]. Fuel, 1966, 45: 267~275.
- [12] Gray I. Reservoir engineering in coal seams: Part I—the physical process of gas storage and movement in coal seams [A]. SPE Reservoir Engineering [C]. 1987. 28~34.
- [13] 周荣福, 傅雪海, 秦 勇, 等. 我国煤储层等温吸附常数分布规律及其意义 [J]. 煤田地质与勘探, 2000, 28 (5): 23~25.
- [14] 张 力, 邢平伟. 煤体瓦斯吸附和解吸特性的研究 [J]. 江苏煤炭, 2000 (4): 8~20.
- [15] 崔永君, 李育辉, 张 群, 等. 煤吸附甲烷的特征曲线及其在煤层气储集研究中的作用 [J]. 科技通报, 2005, 50

(1): 76~81.

- [16] 顾惕人, 朱步瑶, 李外郎, 等. 表面化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 275~280.
- [17] Dubinin M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces [J]. Chem. Rev., 1960, 60: 235~241.
- [18] Ozawa S, Kusurni S, Ogino Y J. Physical adsorption of gases at high pressures (IV): An improvement of the Dubinin - Astakhov adsorption equation [J]. Colloid & Interface Science, 1976, 56: 83~91.
- [19] 高德霖, 张琪, 孙小玉. 气相吸附平衡的推算——吸附势理论和微孔吸附容积充填理论 [J]. 精细化工原料及中间体, 2003 (11): 2~8.
- [20] 张建博, 陶明信. 煤层甲烷碳同位素在煤层气勘探中的地质意义——以沁水盆地为例 [J]. 沉积学报, 2000, 18 (4): 611~614.
- [21] Strapoc D, Schimmelmann A, Mastalerz M. Carbon isotopic fractionation of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  during canister desorption of coal [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37: 152~164.
- [22] Su Xianbo, Lin Xiaoying, Liu Shaobo, et al. Geology of coalbed methane reservoirs in the southeast Qinshui Basin of China [J]. International Journal of Coal Geology, 2005, 62: 197~210.

+++++

## “2007年煤矿安全发展战略研讨会”征文启事

各有关单位:

党中央和国务院历来高度重视安全生产工作。党的十六届五中全会确立了“安全发展”的指导原则。国家发改委在“煤炭工业发展十一五规划”中提出:“煤矿重特大事故多发势头要得到有效遏制, 伤亡总量明显下降, 职业危害初步得到控制, 煤矿百万吨死亡率要降到20以下”; 国家安全生产监督管理局在“安全生产十一五规划”中提出:“到2010年煤矿百万吨死亡率比2005年下降25%, 一次死亡10人以上的特大事故起数比2005年下降20%”。为了集思广益, 群策群力, 实现安全生产目标, 特举办“2007年煤矿安全发展战略研讨会”。

此次研讨会由国家安全生产专家组煤矿组、《煤炭科学技术》杂志社、《煤炭学报》编辑部组织(时间、地点另行通知), 研讨会主要内容包括: 专家论坛、技术交流、颁奖等, 围绕此次研讨会主题, 面向全国征集论文, 论文内容主要包括: ①实现煤矿安全发展的技术保障及先进防治灾害技术: 瓦斯防治关键技术, 瓦斯高效抽放技术及装备, 火灾隐患识别及控制技术, 水害防治技术, 顶板灾害防治技术, 冲击地压防治技术, 煤与瓦斯突出防治技术, 煤尘爆炸控制技术; ②安全管理在安全发展中的作用与经验; ③实现安全发展的政策保障。

望各集团公司、局、矿积极组织参加, 投稿数量不限, 于2007年6月30日前发至征文投稿信箱。论文字数以不超过6000字为宜, 对征集的论文将聘请专家组成评委会对参赛论文进行评审, 并评选出优秀论文一等奖2篇, 二等奖4篇, 三等奖6篇, 对获奖论文将推荐到《煤炭科学技术》、《煤炭学报》上发表, 并对优秀论文作者颁发证书及奖金; 对组织优秀单位颁发组织奖; 通过评审的论文将由出版社正式出版。

征文截止时间: 2007年7月31日

征文投稿信箱: cst410@126.com, 请注明“安全发展研讨会征文”

咨询电话: 010-84262926, 010-84262930

联系人: 赵瑞 柴海涛