

二元气体等温吸附实验及其对煤层甲烷开发的意义

唐书恒, 汤达祯, 杨 起

中国地质大学能源地质系, 北京 100083

摘要: 分别进行了 CH_4 - CO_2 和 CH_4 - N_2 二元混合气体的等温吸附实验, 并且分析了二元气体在吸附过程中各组分浓度的变化规律. 结果表明, 在 CH_4 - N_2 二元气体的吸附过程中, 吸附相中 CH_4 组分的相对浓度逐渐增加, N_2 组分的相对浓度逐渐减少. 在 CO_2 - CH_4 二元气体的吸附过程中, 吸附相中 CO_2 组分的相对浓度逐渐增加, CH_4 组分的相对浓度逐渐减少. 实验结果证实了 CO_2 在与 CH_4 的竞争吸附中占据优势, 而 N_2 在与 CH_4 的竞争吸附中处于劣势. 注入 CO_2 比注入 N_2 可以更有效地置换或驱替煤层甲烷, 提高煤层甲烷的采收率.

关键词: 二元气体; 等温吸附实验; 竞争吸附; 煤层甲烷; 提高采收率.

中图分类号: P618.11

文章编号: 1000-2383(2004)02-0219-05

收稿日期: 2003-06-11

Binary-Component Gas Adsorption Isotherm Experiments and Their Significance to Exploitation of Coalbed Methane

TANG Shu-heng, TANG Da-zhen, YANG Qi

Energy Geology Department, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: The adsorption isotherm experiments of CH_4 - CO_2 and CH_4 - N_2 binary-component gas were carried out respectively, and the variation regularity of each component concentration in the experiments were analyzed. The experiment results indicate that the relative concentration of CH_4 component in absorbed phase increases gradually while the relative concentration of N_2 component in absorbed phase decreases gradually in the adsorption isotherm experiment of CH_4 - N_2 binary-component gas. Whereas the relative concentration of CO_2 component in absorbed phase shows a gradual increase and the relative concentration of CH_4 component shows a gradual decrease in the adsorption isotherm experiment of CO_2 - CH_4 binary-component gas. These results confirm that CO_2 occupies the predominant position and N_2 locates at inferior position as they compete for adsorption with CH_4 respectively. Therefore, CO_2 -injection can replace or displace coalbed methane and enhance methane recovery more effectively than N_2 -injection.

Key words: binary-component gas; adsorption isotherm experiment; competitive adsorption; coalbed methane; enhancing recovery.

0 引言

煤层气中除 CH_4 以外, 还含有 N_2 和 CO_2 等气体组分, 这些非 CH_4 组分的浓度虽然不大, 但它们却会对煤层气的吸附和解吸行为产生明显的影响(唐书恒和韩德馨, 2002a). 采用纯甲烷进行煤的等温吸附实验, 所获得的煤储层的吸附解吸特性, 可能

不代表煤储层的真实情况. 以此为依据来评价煤层气的开发潜力, 将可能产生不正确的结论, 以致误导投资者, 或给其造成不必要的损失, 或使其失去成功的机遇(唐书恒和韩德馨, 2002b). 另外, 在进行煤层气开发的经济评价时, 也必须重视煤层气成分的影响. 研究多元气体的吸附解吸特性, 可以为预测煤层气的成分随着生产时间的变化、正确进行煤层气

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB211702); 国家自然科学基金项目(No. 40272069); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(No. 20020491003).

作者简介: 唐书恒(1965—), 男, 博士, 主要研究方向为煤层气地质与煤层气开发. E-mail: tangshuhen@263.net

开发的经济评价提供关键性的资料. 而且, 在注入 CO_2 和 N_2 进行煤层甲烷强化排采时, 煤层中存在着多元气体的相互作用, 了解多元气体的吸附解吸行为, 对于提高煤层甲烷采收率的操作也是非常重要的(Reznik *et al.*, 1984).

1 二元气体等温吸附实验

采集晋城地区 1 口煤层气井的 3 号煤层样, 利用中国矿业大学分析测试中心从美国 Terra Tek 公司引进的 IS-100 型气体等温吸附解吸仪模拟实际储层温度和平衡水条件, 进行了二元气体的等温吸附实验. 同时, 由于二元气体中各组分的吸附能力各不相同, 在等温吸附实验过程中, 样品室中游离相的二元气体组分浓度会发生变化(唐书恒等, 2003). 为了研究它们的变化规律, 在进行二元气体等温吸附实验时, 除了测量混合气体的平衡压力外, 还采用气相色谱法测定了平衡压力下游离相中气体的化学组分相对浓度. 研究二元气体组分的浓度, 是二元气体吸附解吸特性研究的重要组成部分. 当然, 纯气体的等温吸附实验也是必需的, 因为只有知道了纯气体的 Langmuir 常数才能计算二元气体等温吸附实验中各组分的吸附相浓度.

研究中进行的所有实验统一采用 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的实验温度和平衡水条件. 这些实验包括: (1) N_2 、 CH_4 、 CO_2 的等温吸附实验; (2) $20\%\text{N}_2 + 80\%\text{CH}_4$ (体积摩尔分数, 下同) 的等温吸附实验; (3) $20\%\text{CO}_2 + 80\%\text{CH}_4$ 的等温吸附实验.

1.1 纯气体等温吸附实验

首先进行纯气体的等温吸附实验, 获得煤样对 3 种纯气体的 Langmuir 常数(表 1).

由实验结果可见, 同一煤样对 CO_2 、 CH_4 和 N_2 的吸附实验结果相比, CO_2 的 V_L 值要比 CH_4 的 V_L 值大, CH_4 的 V_L 值又比 N_2 的 V_L 值大, 即 3 种气体在煤中的吸附能力大小顺序是: $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$. 而 P_L 值越大表明气体越容易从煤中解吸, 即 3 种气体优先解吸的顺序是: $\text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}_2$.

1.2 二元气体等温吸附实验

分别进行了 $80\%\text{CH}_4 + 20\%\text{N}_2$ 和 $80\%\text{CH}_4 + 20\%\text{CO}_2$ 2 种二元气体的等温吸附实验. 在实验过程中, 测定了样品室中混合气体的平衡压力, 以及在平衡压力下的游离气体化学组分浓度(表 2).

由表 2 可以看出, 在 $80\%\text{CH}_4 + 20\%\text{N}_2$ 二元气

表 1 3 种纯气体的等温吸附实验结果

Table 1 Adsorption isotherm experiments results of three pure gases

实验气体		N_2	CH_4	CO_2
Langmuir	$V_L/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	14.63	34.58	42.25
等温吸附常数	P_L/MPa	2.14	1.71	0.59

体的等温吸附实验中, 随着压力增高, 样品室中游离相的 CH_4 摩尔分数呈先降低然后逐渐增加的趋势, 而 N_2 摩尔分数呈先增加然后逐渐减少的趋势. 由表 2 同样可以看出, 在 $80\%\text{CH}_4 + 20\%\text{CO}_2$ 二元气体的等温吸附实验中, 随着压力增高, 样品室中游离相的 CH_4 摩尔分数呈先升高然后逐渐降低的趋势, 而 CO_2 摩尔分数呈先降低然后逐渐升高的趋势.

2 吸附组分浓度和吸附量

了解了二元气体等温吸附实验中游离组分的浓度变化规律, 利用扩展 Langmuir 方程的推论, 可以计算二元气体各组分在吸附相中的相对浓度变化以及各组分的吸附量.

2.1 吸附相中二元气体各组分浓度的计算

扩展 Langmuir 方程的推论(Clarkson and Bustin, 2000)是: 对于二元混合气体的吸附来说, 一旦系统中游离气体组分确定以后, 吸附的 CH_4 和 N_2 (或 CO_2) 的比例就易于确定. 这可以用分离因子 α 常量来表示:

$$\alpha = \frac{(x/y)_i}{(x/y)_j} \quad (1)$$

其中, x_i 和 x_j 是在吸附相中组分 i 和 j 的摩尔分数, y_i 和 y_j 是在游离相中组分 i 和 j 的摩尔分数, 并且满足:

$$\sum_{i=1}^2 x_i = 100\% \quad (2)$$

经过推导(Arri 等, 1996), α 还可以表示为:

$$\alpha = \frac{(V_L/P_L)_i}{(V_L/P_L)_j} \quad (3)$$

其中, V_{L_i} 和 V_{L_j} 是气体 i 和 j 的 Langmuir 体积, P_{L_i} 和 P_{L_j} 是气体 i 和 j 的 Langmuir 压力. 可见, 分离因子 α 完全由纯气体的 Langmuir 等温吸附常数确定, 所以它也是一个常数. 通过 N_2 、 CH_4 和 CO_2 的等温吸附实验, 已经获得了 3 种纯气体的 Langmuir 常数(表 1), 通过式(3)可以计算 CH_4 相对于 N_2 和 CO_2 相对于 CH_4 的分离因子 α . 在进行二元

表 2 二元气体等温吸附实验中游离组分浓度

Table 2 Free-gas concentration in adsorption isotherm experiments of binary-component gas

实验气体组分	测试项目	计算数据						
80%CH ₄ +20%N ₂	平衡压力/MPa	0.0	0.63	1.89	3.79	5.86	7.90	9.97
	CH ₄ 摩尔分数/%	80.0	60.40	68.90	73.60	75.50	76.50	76.20
	N ₂ 摩尔分数/%	20.0	39.60	31.10	26.40	24.50	23.50	23.80
80%CH ₄ +20%CO ₂	平衡压力/MPa	0.0	0.56	1.87	3.78	5.80	7.92	10.10
	CH ₄ 摩尔分数/%	80.0	95.10	92.40	89.60	88.30	86.70	81.50
	CO ₂ 摩尔分数/%	20.0	4.90	7.60	10.40	11.70	13.30	18.50

表 3 二元气体等温吸附实验中吸附相组分浓度

Table 3 Absorbed-gas concentration in adsorption isotherm experiments of binary-component gas

实验气体组分	测试项目	计算数据						
80%CH ₄ +20%N ₂	平衡压力/MPa	0.63	1.89	3.79	5.86	7.90	9.97	
	CH ₄ 摩尔分数/%	82	87	89	90	91	90	
	N ₂ 摩尔分数/%	18	13	11	10	9	10	
80%CH ₄ +20%CO ₂	平衡压力/MPa	0.56	1.87	3.78	5.80	7.92	10.10	
	CH ₄ 摩尔分数/%	85	78	71	68	65	56	
	CO ₂ 摩尔分数/%	15	22	29	32	35	44	

表 4 二元气体等温吸附实验中各组分的吸附量

Table 4 Absorbed amount of each component in adsorption isotherm experiments of binary-component gas

实验气体组分	测试项目	计算数据						
80%CH ₄ +20%N ₂	平衡压力/MPa	0.63	1.89	3.79	5.86	7.90	9.97	
	总吸附量/(cm ³ ·g ⁻¹)	7.60	14.40	18.92	21.38	22.30	22.82	
	CH ₄ 吸附量/(cm ³ ·g ⁻¹)	6.23	12.53	16.84	19.24	20.29	20.54	
	N ₂ 吸附量/(cm ³ ·g ⁻¹)	1.37	1.87	2.08	2.14	2.01	2.28	
80%CH ₄ +20%CO ₂	平衡压力/MPa	0.56	1.87	3.78	5.80	7.92	10.10	
	总吸附量/(cm ³ ·g ⁻¹)	10.16	19.41	24.68	27.02	27.64	28.03	
	CH ₄ 吸附量/(cm ³ ·g ⁻¹)	8.64	15.14	17.52	18.37	17.97	15.70	
	CO ₂ 吸附量/(cm ³ ·g ⁻¹)	1.52	4.27	7.16	8.65	9.67	12.33	

气体等温吸附实验时也测定了平衡压力下游离气体组分的相对浓度(表 2),这样,通过式(1)和式(2)即可计算出二元气体等温吸附实验时各气体组分在吸附相中的相对浓度(表 3,图 1,2)。

由表 3 及图 1 可以看出,在 80%CH₄+20%N₂ 二元气体的等温吸附实验中,随着压力增高,吸附相的 CH₄ 摩尔分数呈逐渐增加的趋势,并且增加的速率逐渐降低。这是因为 CH₄ 的吸附能力高于 N₂,而且其分压也高于 N₂,它在竞争吸附中占据优势,使得其在吸附相中的相对浓度逐渐增加,直至它在煤中逐渐趋于饱和,吸附相中 CH₄ 的相对浓度增加的速率也就逐渐降低。由于 N₂ 的吸附能力弱,在竞争吸附中处于劣势,所以随着吸附相中 CH₄ 的相对浓度增加,N₂ 的相对浓度也就逐渐降低。

由表 3 及图 2 同样可以看出,在 80%CH₄+

20%CO₂ 二元气体的等温吸附实验中,随着压力增高,吸附相的 CH₄ 摩尔分数逐渐降低,而 CO₂ 摩尔分数逐渐升高。这是因为 CH₄ 的吸附能力低于 CO₂,但是其分压却比 CO₂ 高得多,所以 CH₄ 首先趋于饱和,并且吸附速率逐渐降低。而 CO₂ 很难趋于饱和,因此其吸附速率一直较快,它在吸附相中的相对浓度也就一直在增加,而 CH₄ 在吸附相中的相对浓度则不断降低。

2.2 二元气体各组分吸附量的计算

在等温吸附实验中,根据质量守恒定律可以计算平衡压力下二元气体的总吸附量。当吸附相中各组分的摩尔分数知道以后,即可计算各组分的吸附量(表 4,图 3,4)。

表 4 及图 3 表明,在 80%CH₄+20%N₂ 二元气体的等温吸附实验中,随着压力增高,CH₄ 组分的

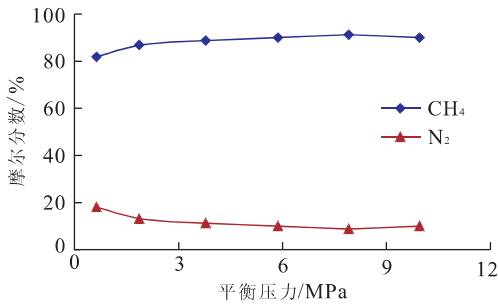


图 1 CH_4 与 N_2 二元气体吸附实验中吸附相浓度

Fig. 1 Absorbed-gas concentration in CH_4 - N_2 binary-component gas adsorption isotherm experiment

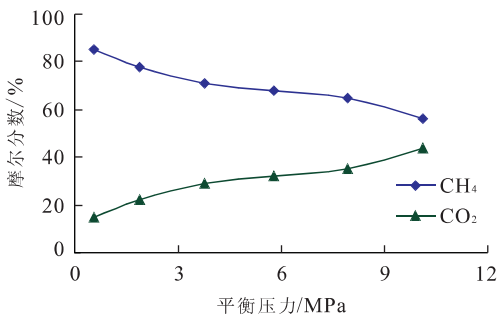


图 2 CH_4 与 CO_2 二元气体吸附实验中吸附相浓度

Fig. 2 Absorbed-gas concentration in CH_4 - CO_2 binary-component gas adsorption isotherm experiment

吸附量逐渐增加,直至趋于饱和,而 N_2 的吸附量增加非常缓慢. 这是由 CH_4 在竞争吸附中占据优势,而 N_2 处于劣势所造成的.

由表 4 及图 4 看出,在 $80\% \text{CH}_4 + 20\% \text{CO}_2$ 二元气体的等温吸附实验前半段,随着压力增高, CH_4 组分的吸附量逐渐增加,但到实验的中后期, CH_4 组分的吸附量反而降低,而 CO_2 的吸附量却一直增加. 这是由于 CH_4 的分压大,所以优先大量吸附,而 CO_2 的吸附能力高于 CH_4 ,所以到吸附实验中后期 CH_4 吸附速率降低以后 CO_2 仍在快速吸附,甚至出现 CO_2 将部分吸附相 CH_4 置换出来的现象.

2.3 讨论

对比 $80\% \text{CH}_4 + 20\% \text{N}_2$ 和 $80\% \text{CH}_4 + 20\% \text{CO}_2$ 2 组二元气体的等温吸附实验结果可以发现,由于 CO_2 的吸附能力高于 CH_4 ,而 N_2 的吸附能力比 CH_4 弱,虽然 2 组实验所用二元气体中 CO_2 和 N_2 组分的相对浓度相同,但它们在分别与 CH_4 的竞争吸附中所处的地位是不同的. N_2 在与 CH_4 的竞争吸附中始终处于劣势,它对 CH_4 的吸附过程影响较小;而 CO_2 在与 CH_4 的竞争吸附中由劣势逐

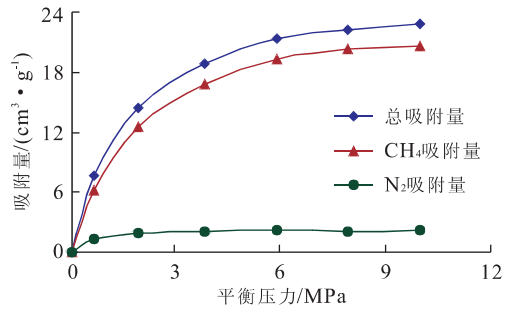


图 3 CH_4 与 N_2 二元气体吸附实验中的吸附量

Fig. 3 Absorbed amount of each component in CH_4 - N_2 binary-component gas adsorption isotherm experiment

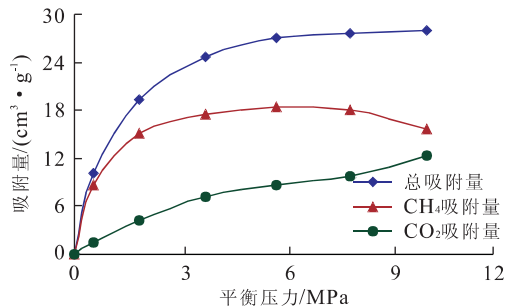


图 4 CH_4 与 CO_2 二元气体吸附实验中的吸附量

Fig. 4 Absorbed amount of each component in CH_4 - CO_2 binary-component gas adsorption isotherm experiment

渐转变为优势,在吸附实验后期对 CH_4 的吸附过程有较大的影响,甚至出现了 CO_2 将部分已吸附 CH_4 置换出来的现象.

在进行注气强化煤层甲烷排采时,注入 N_2 是通过降低甲烷的分压来促使其解吸,而注入 CO_2 则是一个置换过程,因为它比甲烷的吸附能力强,从而将 CH_4 从煤的微表面置换出来. N_2 和 CO_2 对煤层甲烷的作用机制是完全不同的. 实验结果证明,注入 CO_2 比注入 N_2 可以更有效地驱替煤层甲烷,提高煤层甲烷的采收率.

3 结论

(1) N_2 的吸附能力比 CH_4 的吸附能力低,在与 CH_4 的竞争吸附中, N_2 处于劣势. CO_2 的吸附能力比 CH_4 的吸附能力高,在与 CH_4 的竞争吸附中, CO_2 占据优势. (2) 在 $80\% \text{CH}_4 + 20\% \text{N}_2$ 二元气体的等温吸附实验中,吸附相 CH_4 相对浓度逐渐增

加, N_2 的相对浓度逐渐降低。少量 N_2 组分对 CH_4 的吸附过程影响较小。(3) 在 $80\% CH_4 + 20\% CO_2$ 二元气体的等温吸附实验中, 吸附相 CH_4 相对浓度逐渐降低, CO_2 的相对浓度逐渐增加。少量的 CO_2 组分会对 CH_4 的吸附过程产生较大影响, 甚至会将一部分吸附的 CH_4 置换出来。(4) 所进行的二元气体等温吸附实验表明, 在进行注气强化煤层甲烷排采时, 注入 CO_2 比注入 N_2 可以更有效地驱替煤层甲烷, 提高煤层甲烷的采收率。

References

- Arri, L. E., Yee, D., Morgan, W. D., et al., 1996. Modeling coalbed methane production with binary gas sorption. Translated by Song, D. Y. In: Qin, Y., Zeng, Y., eds., Coalbed methane reservoir assessment and production technology. China University of Mining and Technology Press, Xuzhou, 130-141 (in Chinese).
- Clarkson, C. R., Bustin, R. M., 2000. Binary gas adsorption/desorption isotherms: Effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *International Journal of Coal Geology*, 42(4): 241-272.
- Reznik, A. A., Aingh, P. K., Foley, W. L., 1984. An analysis of the effect of CO_2 injection on the recovery of in-situ methane from Bituminous coal: An experimental simulation. *SPE Journal*, 24(5): 521-528.
- Tang, S. H., Han, D. X., 2002a. Adsorption and desorption

of multi-component gas by coal. *Coal Science and Technology*, 30(1): 58-60 (in Chinese with English abstract).

- Tang, S. H., Han, D. X., 2002b. Exploitation potential evaluation to coalbed methane based on multi-component gas adsorption isotherms. *Journal of China University of Mining and Technology*, 31(6): 630-633 (in Chinese with English abstract).
- Tang, S. H., Yang, Q., Tang, D. Z., 2003. Comparison between the experiment data of binary-component gas adsorption isotherms and the calculating results with extended-Langmuir equation. *Geological Science and Technology Information*, 22(2): 68-70 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- Arri, L. E., Yee, D., Morgan, W. D., 等, 1996. 煤层甲烷产量的二元气体吸附模拟. 宋党育译. 见: 秦勇, 曾勇. 煤层甲烷储层评价及生产技术. 徐州: 中国矿业大学出版社, 130-141.
- 唐书恒, 韩德馨, 2002a. 煤对多元气体的吸附与解吸. 煤炭科学技术, 30(1): 58-60.
- 唐书恒, 韩德馨, 2002b. 用多元气体等温吸附成果评价煤层气开发潜力. 中国矿业大学学报, 31(6): 630-633.
- 唐书恒, 杨起, 汤达祯, 2003. 二元混合气体等温吸附实验结果与扩展 Langmuir 方程预测值的比较. 地质科技情报, 22(2): 68-70.

(上接 218 页)

- in Daqing oilfield. *Xinjiang Petroleum Geology*, 16(2): 49-52 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z. B., Li, W., 1996. Research of low permeable intercalated layer in oil and gas reservoir with top gas and bottom water. *Petroleum Exploration and Development*, 23(6): 42-46 (in Chinese with English abstract).
- Wei, H. M., Dang, B., Dun, T. J., 2001. Characteristics of insulating layers and evolution of sealing ability from Xinglongtai oil horizon of Liaohe oilfield. *Oil and Gas Geology*, 22(3): 88-92 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Z. L., Yang, G. A., Xiao, J. L., 1995. A study on reservoir structure heterogeneity of fluvial sandbody. *Petroleum Exploration and Development*, 22(2): 71-75 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡忠, 曾发富, 2000. 临南油田沉积微相模式及剩余油分布. 石油大学学报(自然科学版), 24(1): 44-47.
- 李琳, 任作玮, 林承焰, 等, 1996. 曙二区缓坡浊积岩储层隔夹层研究. 西安石油学院学报, 11(3): 8-11.
- 刘春林, 王红星, 尚育秋, 1995. 大庆油田高含水后期隔层物性上限. 新疆石油地质, 16(2): 49-52.
- 王振彪, 李伟, 1996. 块状气顶底水油气藏低渗透夹层研究. 石油勘探与开发, 23(6): 42-46.
- 隗合明, 党犇, 顿铁军, 2001. 辽河油田曙光区兴隆台油层隔层特征及其封隔能力评价. 石油天然气地质, 22(3): 88-92.
- 周宗良, 杨国安, 肖建玲, 1995. 河成单元储层构形非均质性研究. 石油勘探与开发, 22(2): 71-75.