

煤的吸附性能及影响因素

钟玲文

煤炭科学研究总院西安分院, 陕西西安 710054

摘要: 为了研究煤的储气性能, 笔者对 124 个煤样进行等温吸附试验、煤岩测试、工业分析、压汞试验和低温液氮测试。研究表明: (1) 煤变质对煤吸附能力具有控制作用, 反射率从 0.3%~4.25%, 可燃基的 Langmuir 体积是 11.25~47.16 cm³/g; (2) 平衡水煤样吸附量与镜质组含量呈正相关、与惰质组含量呈负相关、与孔隙比表面积、微孔比表面积、微孔孔体积呈正相关; (3) 水分、温度对煤的吸附能力有负面影响。煤变质程度不同, 吸附曲线的变化趋势不同: 气煤随着温度和压力增加吸附量一直增大, 说明压力的影响起主导作用; 无烟煤在温度小于 60℃、压力小于 15 MPa 之前, 随着温度和压力同时增加吸附量增大, 说明压力的影响起主导作用, 之后, 吸附量减小, 说明温度的影响大于压力的影响。

关键词: 煤; 变质作用; 吸附性能; 储气性能。

中图分类号: P618.11

文章编号: 1000-2383(2004)03-0327-06

收稿日期: 2003-08-23

Adsorptive Capacity of Coals and Its Affecting Factors

ZHONG Ling-wen

Xi'an Branch of China Coal Research Institute, Xi'an 710054, China

Abstract: In order to research on the gas storage capacity of coal, a series of tests were carried out using 124 coal samples. These tests include: isothermal adsorption test, coal petrography analysis, proximate analysis, mercury intrusion test and cryogenic liquid nitrogen test. The research shows: (1) Coal metamorphism controls the adsorptive capacity. As R_{\max} increases from 0.3% to 4.25%, the volume of Langmuir increases from 11.25 to 47.16 cm³/g. (2) The capacity rate of the coal processed with equilibrium moisture has a normal correlation to the vitrinite content and an inverse correlation to the inertinite content of the coal, and displays a normal correlation to the specific surface areas of pore and micropore, and micropore volume. (3) The moisture and temperature have inverse influence on coal adsorptive capacity. Coals at different metamorphic stages have different variation tendency of adsorption curves. The adsorptive capacity of gas coal increases with temperature and pressure, indicating the dominant role of pressure. The adsorptive capacity of anthracite increases with increasing temperature and pressure when the temperature is lower than 60℃ and the pressure lower than 15 MPa, which also indicates the dominant role of pressure. When the temperature is over 60℃ and the pressure higher than 15 MPa, the adsorptive capacity of the anthracite decreases, suggesting that the influence of temperature is stronger than that of pressure.

Key words: coal; metamorphism; adsorptive capacity; gas storage capacity.

煤与其他岩石不同, 在煤固体表面具有吸附气体的性质, 这是由于煤孔隙表面有不饱和能存在, 与非极性气体分子之间产生一种范德华力, 吸附气体分子。范德华力是一种弱力, 力的大小与分子的大小有关, 分子越大, 范德华力越强。煤分子是一种大

分子结构, 而甲烷分子是一种小分子, 在二者之间有较强的范德华力。范德华力仅在分子表面起作用, 不会涉及外层分子。据此, 煤表面吸附 CH₄ 应该是单层吸附, 它的吸附过程可用 Langmuir 方程 $V = V_L p / (p_L + p)$ 描述, V_L 是吸附常数, 指煤的最大吸附量,

p_L 代表吸附量达到 Langmuir 体积的一半时所对应的平衡气体压力。

利用煤的等温吸附实验装置证明煤层气主要以吸附态赋存在煤的孔隙中,利用煤的吸附常数及其他参数可以间接预测煤层含气量.因而,研究煤的吸附能力及影响因素尤为重要.笔者通过对我国主要煤田有代表性的 124 个系列煤样进行平衡水试验、等温吸附试验、煤岩测试、工业分析、压汞试验和低温液氮测试,较为系统地研究了煤的吸附能力及影响因素。

1 煤的吸附性能

笔者对 124 个系列平衡水分煤样进行等温吸附试验,说明煤具有强大的吸附能力,在饱和和压力条件下,可以吸附比煤本身大几十倍的气体体积,可燃基的(下同)Langmuir 体积 $11.25 \sim 47.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

煤吸附需要一定的动力,在压力作用下煤吸附甲烷,其过程可以分为 2 种情况:(1)在低压力区快速吸附,吸附量随压力增加较快,到相对高压区,吸附量增加缓慢(图 1)。这种煤的吸附量相对较高;变质程度较高,一般 $R_{\text{max}} > 0.8\%$;Langmuir 压力较小,一般小于 4 MPa(图 2)。(2)在低压力区,比(1)吸附量小,吸附量增加缓慢,到高压区,尽管比低压力区增加慢,比(1)吸附量增加相对较大,如第 10 个样品(图 1)。一般情况这种煤的 Langmuir 体积较小,也有较大的;无论 Langmuir 体积是大还是小,在较低压力区,吸附量小;煤的变质较低;Langmuir

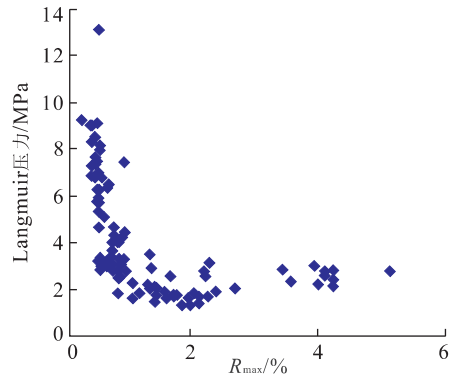


图 2 Langmuir 压力与 R_{max} 关系

Fig. 2 Relation of Langmuir pressure and R_{max}

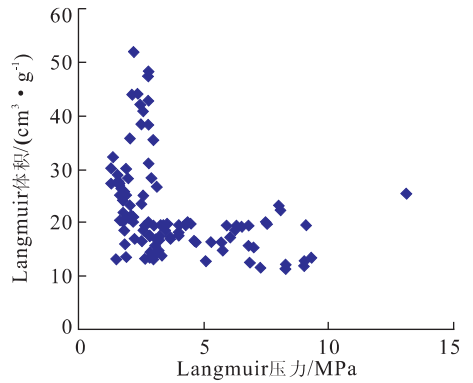


图 3 Langmuir 体积与 Langmuir 压力的关系

Fig. 3 Relation of Langmuir volume and Langmuir pressure

压力较大,一般大于 4 MPa(图 2)。

Langmuir 体积与 Langmuir 压力大体上呈现负相关,Langmuir 体积小于 $20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的煤样 Langmuir 压力变化较大(图 3)。

2 煤吸附甲烷能力的影响因素

煤吸附甲烷的能力相差甚大,是由于煤对甲烷的吸附受多种因素控制或影响.控制或影响因素有:煤变质、煤岩成分、孔表面积、孔体积、水分、压力、温度等.下面做逐条讨论。

2.1 煤变质的控制作用

钟玲文和张新民(1990)对 $R_{\text{max}} = 0.46\% \sim 7.10\%$ 的 56 个干燥基煤样,在煤炭科学总院重庆分院组装的等温吸附实验装置上进行的试验表明(在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温条件下,最高试验压力 4 MPa),Langmuir 体积是微量 $\sim 41.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ (图 4); $R_{\text{max}} =$

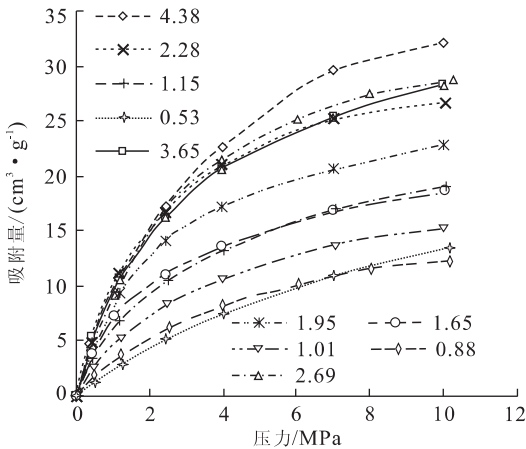


图 1 不同变质程度(R_{max})煤等温($45 \text{ }^\circ\text{C}$)吸附能力比较
Fig. 1 Isothermal ($45 \text{ }^\circ\text{C}$) adsorption capability of different metamorphosed degree (R_{max}) coals

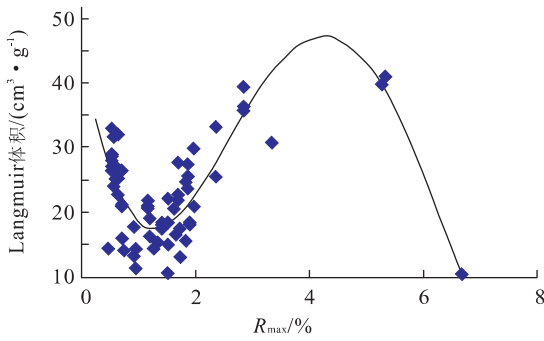


图 4 干燥基煤样 Langmuir 体积与煤变质关系

Fig. 4 Relation of dry coal sample Langmuir volume and coal metamorphism

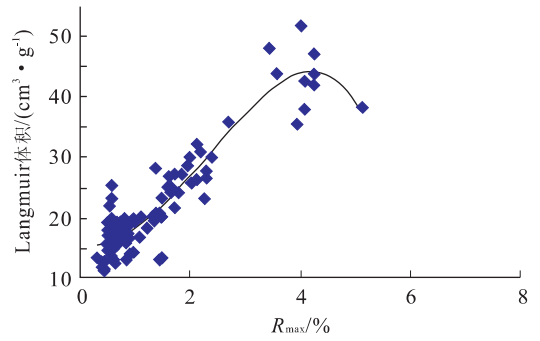


图 5 平衡水煤样 Langmuir 体积与煤变质关系

Fig. 5 Relation of balance water coal sample Langmuir volume and coal metamorphism

0.46%~1.3%,随着煤变质程度的增高吸附量减少; $R_{max}=1.3\% \sim 5.32\%$,随着煤变质程度的增高吸附量增加, $R_{max}=5.0\%$ 左右,吸附量达最高值;当 $R_{max}=7.1\%$,煤的吸附量很小或者基本不吸附。笔者本次对 $R_{max}=0.3\% \sim 5.13\%$ 的124个平衡水分煤样在美国 RAVEN RIDGE 公司生产的等温吸附实验装置上进行试验表明,Langmuir 体积是 $11.25 \sim 47.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ (图 5)。不同变质程度的平衡水分煤样与 R_{max} 的关系与干燥基煤样不同,长烟煤和气煤阶段煤的吸附量比干燥基煤样低, $R_{max}=0.3\% \sim 4.25\%$,随着 R_{max} 值增高吸附量增加;镜质组最大反射率约在4.25%之后,吸附量开始减小。

以上试验结果说明,煤变质对煤吸附能力起着控制作用。

2.2 煤岩成分的影响

煤是由镜质组、惰质组和壳质组组成,镜质组是植物木质纤维素在还原条件下经凝胶化作用形成的胶状物质;壳质组是由植物皮质部、孢子、花粉、分泌物形成,这些物质在泥炭化作用阶段化学稳定性强,几乎没有发生质的变化保存在煤中;惰质组是丝炭化作用的产物,在氧化条件下,植物遗体由于失去被氧化的原子团而脱氢、脱水,炭含量相对增加,经历了较大程度的芳烃化和缩合作用。各种组分所经历的变化不同,导致化学组成、分子结构和孔隙的差别。凝胶化作用和丝炭化作用不同,致使植物组织保存的程度不同。在煤变质过程中,各组分产生的烃类物质、挥发性物质多少的不同造成孔隙发育程度不同。因而,显微组分的吸附能力存在差异。

钟玲文和张新民(1990)用干燥基煤样,最高试验压力 4 MPa,对煤吸附能力与显微组分关系研究认为:在瘦煤之前,煤的吸附能力是:惰质组 II (指有

胞腔结构无充填物的丝质体) $>$ 镜质组 $>$ 惰质组 I (粗粒体和有胞腔结构但被充填的丝质体),原因是在煤变质较低的煤中惰质组中有大量的纹孔,而镜质组孔隙和内表面积纹孔少,造成惰质组 II 比镜质组吸附能力强。在无烟煤 3 号变质阶段,煤的吸附能力是:镜质组 $>$ 惰质组,原因是在高变质阶段,镜质组中有更多的挥发物质产出,引起微孔增多之故。Crosdale *et al.* (1998)对澳大利亚鲍恩盆地煤吸附性能研究认为,亮煤的吸附能力比暗煤高。笔者研究了鄂尔多斯盆地华亭 5 煤层($R_{max}=0.55\%$)显微煤岩成分与吸附性能的关系,其结果是煤的吸附量与镜质组含量呈正相关,与惰质组含量呈负相关(图 6)。这一试验结果与钟玲文和张新民(1990)干燥基煤样的研究结果不同,分析其原因是由于使用的样品水分含量不同而造成,1990 年使用干燥基煤样,而近期使用的是平衡水分煤样,惰质组比镜质组亲水,前者比后者水分含量高(图 7)、孔径大、水易浸入。Levy *et al.* (1997)从试验结果获得,水分含量每增加 1%,甲烷吸附能力减小约 4.2 mL/g。水分是引起惰质组吸附能力降低的主要原因。

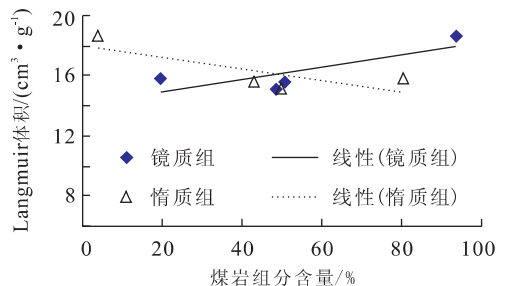


图 6 Langmuir 体积与煤的显微组分含量关系

Fig. 6 Relation of Langmuir volume and maceral group of coal

2.3 与煤孔体积、比表面积的关系

煤是一种多孔介质,基质孔隙小到分子间隙,大到植物胞腔孔,孔径从不到 1 nm 到数百个 nm. 煤孔隙表面对气体具有很强的吸附能力,气在煤层中的储集量依赖于孔隙体积及孔表面积的大小.

对新集 11 和 6 煤层煤样进行等温吸附和低温液氮试验,研究煤的吸附能力与孔隙表面积关系,结果表明,煤对甲烷的吸附能力与孔隙表面积、微孔表面积均呈正相关关系(图 8).

对华亭 5 煤层进行等温吸附试验和压汞试验,研究煤的吸附能力与孔体积的关系,试验结果表明,煤对甲烷的吸附能力与总孔体积无明显关系,与微孔孔体积呈正相关关系(图 9).

笔者根据 Gürdal and Yalcin(2001)对土耳其西北部 Zonguldak 盆地煤的试验数据建立的线性回归方程计算,孔体积每增加 0.01 cm³/g,甲烷吸附量增加 4.33 cm³/g;微孔表面积每增加 10 m²/g,甲烷吸附量增加 1.42 cm³/g.

CH₄ 分子是一个正四面体,分子中心距四面体的 4 个角端的距离分别都是 1.10×10⁻¹⁰ m,据有关文献报道,CH₄ 分子的直径是 4.2×10⁻¹⁰ m,可计算最大截面积是 17.64×10⁻²⁰ m²,按照单分子层吸附理论,1 m² 可吸附 5.6689×10¹⁸ 个 CH₄ 分子. 根据 Gürdal and Yalcin(2001)数据计算的吸附量远少于该值. 由此可推测,CH₄ 在孔隙表面是以孤立分子存在的.

2.4 水分的影响

等温吸附试验使用煤样有 2 种,一种是将煤样放入干燥箱烘干,除去煤中水分,称作干燥基煤样;另一种是对煤样进行平衡水分处理,使煤中水分含量达到或者接近原地煤层水分含量. 干燥基煤样的等温吸附试验结果是:R_{max} 从 0.5%~0.9%,随着煤变质程度的增高,吸附量减少(图 4);平衡水分煤样的等温吸附试验结果与干燥基不同,长烟煤和气煤阶段吸附量少(图 5).

煤经过平衡水分处理后,煤孔隙中吸附或者储存了 1.2%~17%的水分(图 10),这些水分占据了煤中孔隙,降低了煤吸附甲烷的能力. 干燥基煤不含水分,孔隙中吸附的完全是甲烷. 又因为在低煤化作用阶段煤分子结构单元上的极性基团较多,具有亲水性,而且,煤中水分含量高,褐煤中水分含量最高达 16.99%,长烟煤为 4.39%~8.85%,气煤为 1.57%~12.9%,水分含量降低了煤吸附甲烷量. 而

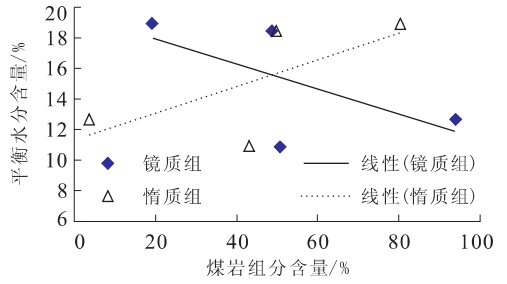


图 7 平衡水分含量与煤的显微组分含量关系

Fig. 7 Relation of balance water content and maceral group content of coal

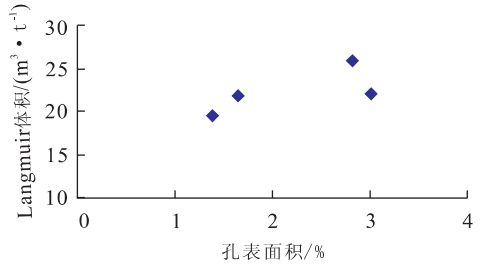


图 8 Langmuir 体积与煤的孔表面积的关系

Fig. 8 Relation of Langmuir volume and pore surface area of coal

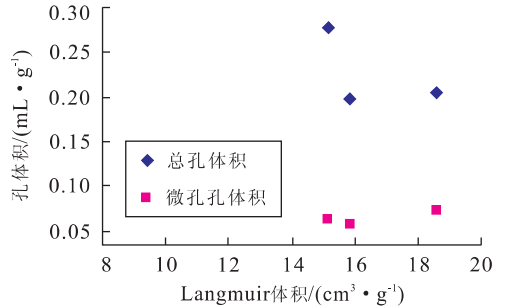


图 9 Langmuir 体积与总孔体积、微孔孔体积的关系

Fig. 9 Relation of HT5 coal Langmuir volume and all pores volume, tiny pores volume

肥煤、焦煤、瘦煤阶段,由于有机结构中含有较多的稠环结构,这种含氢较多的稠环结构具有憎水性,所以,平衡水分含量明显偏低,为 1.36%~4.36%,对煤吸附能力影响不大.

煤孔隙表面上可供甲烷气体分子“滞留”的有效点位是一定的,水分越多,占据有效吸附点位越多,留给甲烷分子“滞留”的有效点位减少,煤的饱和吸附量就会降低.

2.5 温度的影响

煤的吸附能力受多因素的影响,为了排除其他因素的干扰,真正了解温度单一因素对煤吸附能力

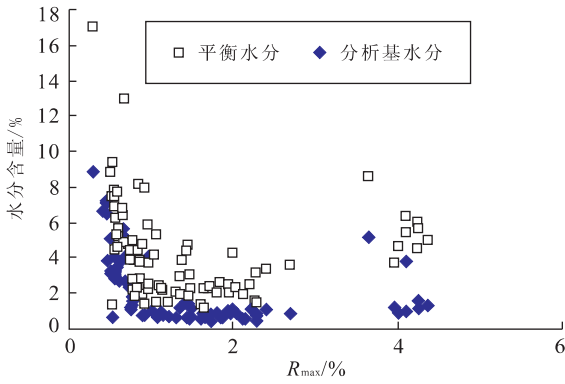


图 10 煤样的分析基水分、平衡水分与 R_{max} 关系

Fig. 10 Relation of analysis moisture, balance moisture of coal sample and R_{max}

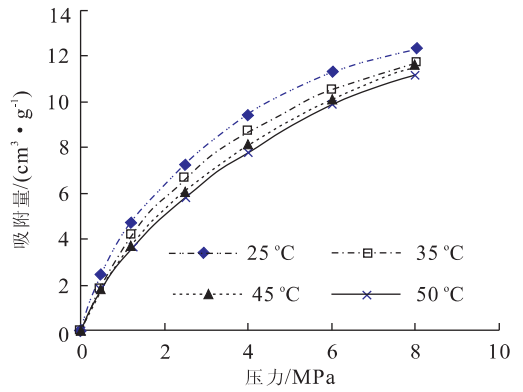


图 11 HJH-8 煤不同温度的等温吸附曲线

Fig. 11 Isothermal adsorption curves of HJH-8 coal at different temperatures

的影响,笔者选择了有代表性的进行过平衡水分处理的煤样副样,分别在 25,35,45,50 °C 条件下、试验最高压力 8 MPa 下进行等温吸附试验(图 11,12),由于使用同一煤样的副样,就排除了煤变质、煤岩成分、灰分、水分、孔体积、孔表面积和压力的影响.实验证明温度对煤的吸附能力起着负面影响,随着温度增加煤的吸附能力降低.如在 8 MPa 压力下,实验温度从 25~50 °C, HJH-8 煤样的吸附量由 12.27 cm³/g 减少到 10.97 cm³/g, YQ-15 煤样的吸附量由 30.30 cm³/g 减少到 26.20 cm³/g. Kim (1977) 的试验结果是:温度从 0~50 °C, 吸附量减少了 26.32%~29.88%. 可见,温度对煤吸附能力的影响不容忽视.

根据不同温度条件下获得的 Langmuir 体积和 Langmuir 压力分别计算出不同压力下的吸附量,发现同一样品在相同压力条件下,温度与气含量呈线性负相关(图 13),压力越低,相关性越好,压力不同,线性公式中的系数不同,呈有规律的变化.利用线性方程可以计算出等压条件下任一温度的吸附量.

2.6 温度、压力综合影响下煤的吸附性能

根据同一样品分别在 25,35,45,50 °C 等温吸附试验获得的 Langmuir 常数和 Langmuir 公式获得等压条件下吸附量与温度的线性关系式,可求出 HJH-8 煤储层压力小于 16 MPa(因为大于该压力后,等压条件下吸附量与温度的线性相关性差)、YQ-15 煤储层压力小于 45 MPa(原因同前)内的温度和压力综合作用的吸附量(图 14).

从图 14 可见:当温度和压力分别等于 45 °C 和 10 MPa 时,温度和压力综合作用吸附曲线与 45 °C 等温吸附曲线相交,吸附量相等;当温度和压

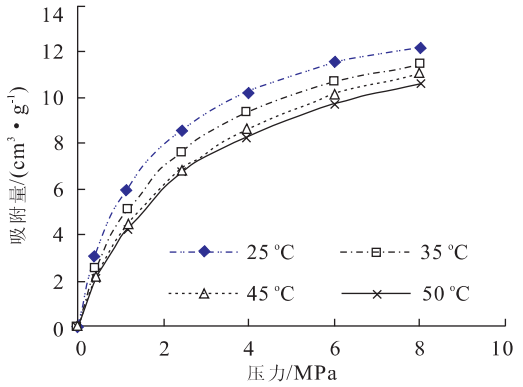


图 12 YQ-15 煤不同温度的等温吸附曲线

Fig. 12 Isothermal adsorption curves of YQ-15 coal at different temperatures

力分别小于 45 °C 和小于 10 MPa 时,温度和压力综合作用的吸附量大于 45 °C 等温吸附量,温度和压力越小,吸附量的差值越大;当温度和压力分别大于 45 °C 和大于 10 MPa 时,温度和压力综合作用的吸附量小于 45 °C 等温吸附量,温度和压力越大,吸附量的差值越大;这些差值是由于温度的变化而引起的.

从图 14 还可见:煤变质不同,温度和压力综合作用吸附曲线的变化趋势不同. HJH-8 煤样(气煤)表现出,随着温度和压力同时增加吸附量一直缓慢增大,说明压力对煤的吸附能力的影响起主导作用,温度对吸附量的影响小于压力的影响. YQ-15 煤样(无烟煤)在温度小于 60 °C、压力小于 15 MPa 之前,随着温度和压力同时增加吸附量增大,说明压力对煤的吸附能力的影响起主导作用,温度对吸附量的影响小于压力的影响;当温度大于 60 °C、压力大于 15 MPa 之后,随着温度和压力同时增加吸附量减小,说明温度对煤吸附量的影响大于压力的影响.

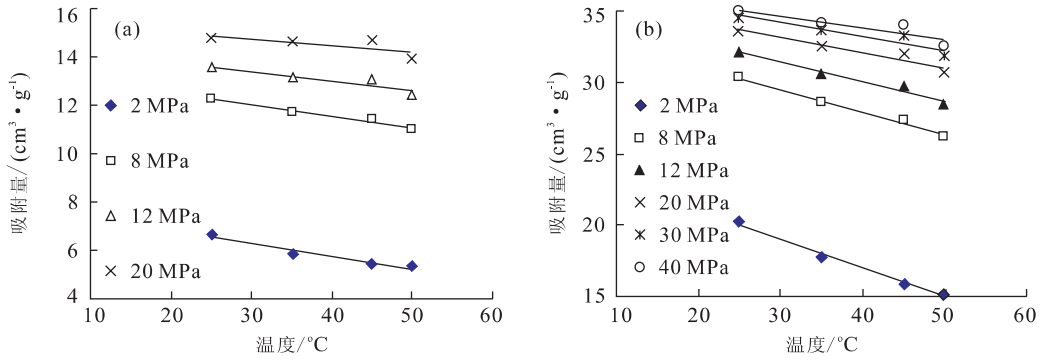


图 13 HJH-8(a), YQ-15(b)煤在不同压力下温度与吸附量关系

Fig. 13 Temperature and adsorption relation of HJH-8(a) and YQ-15(b) coal at different pressures

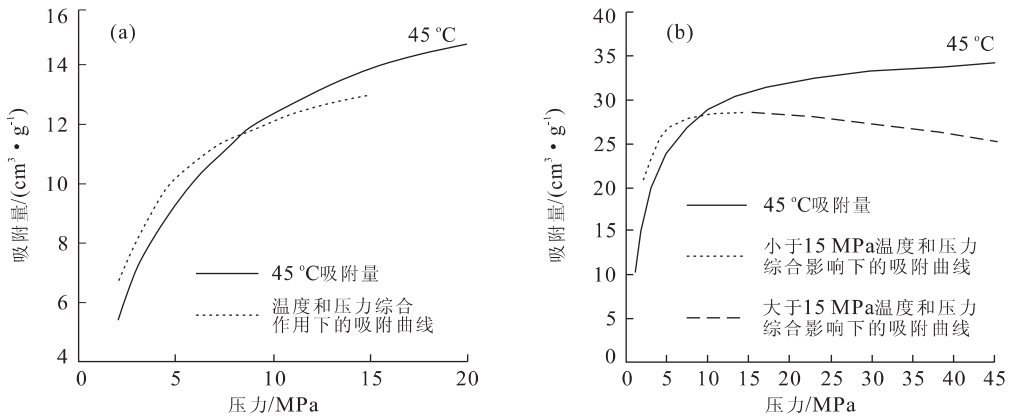


图 14 HJH-8(a), YQ-15(b)煤在温度和压力综合影响下吸附曲线与 45 °C 吸附曲线的比较

Fig. 14 Comparison of HJH-8 (a) and YQ-15 (b) coal adsorption curves at the colligated influence of temperature and pressure and that at 45 °C

2 个样品两种截然不同的变化趋势, 表观上主要与 Langmuir 压力的大小有关, 其实质是与煤岩成分、煤变质程度、孔隙类型、煤分子表面能有关。HJH-8 煤样的 Langmuir 压力大, 在低压力区吸附能力较强; 在高压力区, 随着温度和压力增加, 单位吸附增加量相对较大, 温度对吸附量的影响相对较小, 总体表现出吸附量一直缓慢增大; 而 YQ-15 煤样的 Langmuir 压力小, 在低压力区, 煤的吸附能力强, 在高压力区, 随着温度和压力增加, 单位吸附量增加相对较小, 温度使吸附量减小量大于压力使吸附量增加量。不同煤样的 Langmuir 压力是不同的, 对 HJH-8 和 YQ-15 两个煤样研究说明, 当 Langmuir 压力大于 4 MPa 的煤样, 煤的吸附能力随着温度和压力增加吸附量一直增大; 当 Langmuir 压力小于 2.5 MPa 的煤样, 温度小于 60 °C, 压力小于 15 MPa, 煤的吸附能力随着温度和压力同时增加吸附量增加, 此后, 随着温度和压力增加, 煤的吸附量减少。

3 结论

(1) 煤吸附甲烷的过程可以分为 2 种情况: 一种是在低压力区, 快速吸附, 吸附量随压力增加较快, 到相对高压力区, 吸附量增加缓慢。这种煤的吸附量相对较高; 变质程度较高, 一般 $R_{max} > 0.8\%$; Langmuir 压力较小, 一般小于 4 MPa。另一种是在低压力区, 比前一种吸附量小, 吸附量增加缓慢, 到高压力区, 吸附量增加相对较大, 这种吸附特性煤的变质较低; Langmuir 压力较大, 一般大于 4 MPa。Langmuir 体积与 Langmuir 压力大体上呈现负相关, Langmuir 体积小于 20 cm^3/g 的煤样 Langmuir 压力变化较大。(2) 平衡水煤样与 R_{max} 的关系与干燥基煤样不同, 长烟煤和气煤的吸附量比干燥基煤样低。(3) 长烟煤平衡水煤样吸附量与镜质组含量呈正相关, 与惰质组含量呈负相关。与干燥基煤样的研究结

(下转 368 页)