

Experiment on Adsorption Characteristics of Coking Coal and Anthracite to Methane

Shangquan Ma^{1,2}, Xiaohua Guo³

1. College of Forestry, Beijing Forestry University, 100083;

2. Safety Engineering College, North China Institute of Science and Technology, 101601;

3. Civil & Environment Engineering school of University of Science and Technology Beijing, 100083

Abstract: Adsorption is a interface phenomenon of a matter of atoms or molecules attached to another substance surface. The isothermal adsorption experiment is one of the important methods of material adsorption process research. Coal is a kind of porous material and **natural** adsorbent, but the different coal the different adsorption characteristics, the isothermal adsorption experiment is tested for anthracite sample from Jiaozuo ZhongMaChun and coking coal sample from Tongchuan WangJiaHe by the high capacity method. The adsorption data is tested for the anthracite and coking coal under different methane pressure, and the adsorption differences is analysed for the two kinds coal Sample.

keywords: Adsorption, Gas, Coal structure, Adsorption properties

焦煤、无烟煤吸附甲烷特性实验研究

马尚权^{1,2} 郭小华³

1. 北京林业大学林学院, 100083, 北京; 2. 华北科技学院安全工程学院, 101601 北京东燕郊

3. 北京科技大学土木与环境工程学院, 100083, 北京

摘 要: 吸附 (adsorption) 是一种物质的原子或分子附着在另一种物质表面的界面现象 (interface phenomenon), 等温吸附实验是研究物质吸附过程的重要手段之一。煤是一种多孔性物质, 是天然的吸附剂, 但是不同的煤质有不同的吸附特征。本文采集焦作中马村的无烟煤和铜川王家河的焦煤两种煤样, 利用高压容量法进行了等温吸附实验, 测定了焦煤、无烟煤在不同吸附压力下的甲烷吸附量数据, 并且分析了不同变质程度煤样吸附瓦斯的差异性。

关键词: 吸附、甲烷、煤结构、吸附特性

1 引言

我国是世界上瓦斯灾害最严重的国家, 高、突矿井占有重点矿井的 60%, 其中煤与瓦斯突出矿井达到 20%[1]。瓦斯治理一直被作为我国煤矿安全生产工作的头等大事来抓。煤层瓦斯含量的大小直接决定煤矿生产的危险性。煤中瓦斯主要以吸附态存在, 只有通过对煤和瓦斯之间的相互关系进行研究, 才能了解煤对瓦斯的吸附特性, 才能清楚认识瓦斯在煤层中的赋存规律, 进而提出有效的瓦斯防治措施。煤对甲烷的吸附特性是表征煤层储集甲烷能力的重要储层参数之一, 反应煤层对甲烷的吸附特性常用的方法是测定煤对甲烷的吸附等

温线。吸附等温线可以确定临界解吸压力, 确定气饱和度和, 评价煤对气体的最大吸附能力, 预测生产过程中储层压力降低时释放出气体的最大值。对等温线进行精确拟合不仅可准确地了解煤吸附能力与储层压力的关系, 而且还可间接地了解煤的吸附机理。

2. 煤吸附甲烷基础理论

吸附 (adsorption) 是一种物质的原子或分子附着在另一种物质表面的界面现象 (interface phenomenon), 其研究最早可追溯到十九世纪, 也是一个古老的课题, 经过两个多世纪的发展, 吸附研究已取得了重大成果, 包括吸附特征、机理、模型、过程等, 研究成果也主要应用于化学、化工及相关领域, 伴随吸附应用领域的不断深入和扩大, 吸附研究也在不断发展和完善。等温吸

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划 2006BAK03B001, 河北省自然科学基金 Z2008000547

附实验是研究物质吸附过程的重要手段之一,由此得到的吸附等温线(adsorption isotherm)是表征吸附特征和研究吸附机理的基础。煤是一种多孔性物质,是天然的吸附剂。煤中瓦斯是以游离和吸附两种状态存在的,而其中瓦斯量的 70-80%以吸附状态储集于煤的微孔表面。

1.1 煤样性质对煤吸附影响

不同的煤有不同的吸附特征,这一点学者已取得共识。J.H.Levy 通过对澳大利亚煤吸附甲烷的研究,得出了 5Mpa 平衡压力下煤的吸附量随固定炭含量的增加而增加的结论。R.M.Bustin 等认为:煤的吸附量总体上与煤级的变化关系并不明显,但在个别盆地(如澳大利亚悉尼盆地)煤的吸附量随煤级明显增大。Kross 利用容量法对宾西法尼亚的三个不同煤阶的煤的干、湿煤样分别在 40℃、60℃、80℃进行了目前为止最高压力的二氧化碳和甲烷的等温吸附实验,实验结果表明:不同煤阶的煤样并没有表现出较大的吸附差异。刘志钧对我国数百个干煤样(不包括褐煤)的吸附结果进行了统计分析,结果显示甲烷吸附量随着煤级的变化呈倾斜向下的弧状,到肥煤和焦煤阶段,甲烷吸附量最低。钟玲文等人也以干煤样为条件,在煤炭科学研究总院重庆分院组装的等温吸附实验装置上进行的实验表明(实验温度 30℃,实验最高压力 4MPa):Rmax 在 0.46%~1.30%范围内,随煤变质程度的增高吸附量减少;Rmax 在 1.30%~5.32%范围内,随着煤变质程度的增高吸附量增加;Langmuir 体积在 Rmax=5.0%时出现最高峰,当 Rmax=7.1%时,煤的吸附量很小或者不吸附。Yee 等在 1993 年发表的研究成果认为:一般情况下,煤的吸附容量随着煤级变化有两种趋势,①吸附容量随煤阶的升高而增大,②呈 U 字形,在高挥发份烟煤阶段附近存在一个最小值。大量的测定数据表明,在相同的瓦斯压力下,煤的吸附瓦斯量随着煤的变质程度的不同而增大不同。本文对焦煤、无烟煤中瓦斯吸附量进行测定。

1.2 煤吸附甲烷机理

甲烷的临界温度是 190.6K,临界压力是 4.6MPa,在常温下为超临界气体,即使高压也不可液化,因此甲烷分子在活性炭微孔中的吸附不能按毛细管凝聚处理,它的吸、脱附平衡是典型的不可冷凝气体吸附平衡,形成超临界气体吸附。煤是具有较大内表面积的多孔性介质,具有吸附气体的能力。由于甲烷的吸附热略高于凝聚热,符合物理吸附特点;而且煤能够吸

附 N₂、CO₂、烷烃等多种气体,这样说明煤对气体的吸附无选择性;再有大量的实验证明,煤对甲烷的吸附过程基本可逆;煤和甲烷气体分子之间作用力为 vander waals 力、煤的甲烷吸附量随温度的升高而降低,符合物理吸附为放热过程的特点;煤对甲烷的吸附-解吸过程是较快的,这些证据说明煤吸附气体属于物理吸附过程。

煤对甲烷的吸附属于物理吸附范畴,因此可用物理吸附机理建立煤吸附甲烷模型。煤层温度和吸附实验温度多数为 10℃~50℃,远高于甲烷的临界温度(-82.6℃),煤中甲烷不易发生多层吸附;煤是一种孔隙结构比较发达、孔径分布不均一的含碳物质,吸附不是以微孔充填为主。大量事实也证明,用 Langmuir 单分子层吸附理论描述煤吸附甲烷过程可以得到比较满意的结果,它也是在煤层气领域中采用最频繁的模型之一。煤层气领域一直习惯于使用 Langmuir 方程模拟煤吸附甲烷行为,由此带来一个误解:认为煤吸附气体行为可用 Langmuir 方程描述,就一定完全符合 Langmuir 理论。其实不然,已有的研究成果告诉我们,有些模型在模拟精度上好于 Langmuir 方程。如 A.T.艾鲁尼在其著作里就提到煤吸附气体时,Langmuir 方程的物理基础的理论前提并不存在,并利用微孔充填理论解释煤吸附气体过程。C.R.Clarkson 等曾用四种不同吸附模型描述煤吸附甲烷过程,得出模拟精度顺序依次为:D-A 方程>D-R 方程>BET 方程>Langmuir 方程。Ch.Laxminarayana 也曾对四种模型做过评价,结果表明模拟效果顺序为:D-A 方程>BET 方程>D-R 方程>Langmuir 方程。唐修义、赵志根等从理论上分析“容积充满理论”或“固溶理论”更适合描述煤吸附甲烷行为。由此可见,Langmuir 方程并不是描述煤吸附行为的最佳方程,也就意味着煤吸附气体过程不完全符合 Langmuir 理论的所有假设条件。

2 煤对甲烷的等温吸附实验

容量法高压吸附测定方法是传统的经典方法,长期获得应用。容量法一般取样品重 70g,粒度 60~80 目烘干,置于一定体积的吸附罐中,然后抽成真空,经过多次洗气,测出死体积,接下来进行调压吸附,然后每组煤样测出 12 组数据,根据数据进行不同模型拟合。

本次实验煤样采集的是焦作中马村的无烟煤和铜川王家河的焦煤,共两组煤样。实验步骤:制备煤样、标定死空间体积 V_d、洗煤样、真空脱气、煤样瓦斯的吸附平衡。实验中煤样破碎至 60 目~80 目,经过平衡水分处理在 30℃进行高压等温吸附试验。

吸附等温线测定前,首先打开罐阀和真空抽气阀,关闭高压充气阀和放气阀,设定水浴温度为 60℃±1℃,开启真空泵,进行长时间脱气,直到真空计显示压力

为 4Pa 时, 关闭真空抽气阀和各罐阀。然后设定水浴温度为实验温度(30℃±1℃)。打开高压充气阀和充气罐控制阀, 使高压钢瓶甲烷气进入充气罐及连通管, 关闭充气罐控制阀, 读出充气罐压力值 P_{1i} 。读出体积后, 缓慢打开罐阀门, 使充气罐中甲烷气进入吸附罐, 待罐内压力达到设定压力时(一般在 0~6MPa 实验压力范围内设定测 $n=12$ 个压力间隔点数, 每点约为最高压力的 $1/n$), 立即关闭罐阀门, 读出充气罐压力 P_{2i} 、室温 t 。

按式 (1) 计算充入吸附罐内的甲烷量 Q_{ci} 。

$$Q_{ci} = \left(\frac{P_{1i}}{Z_{1i}} - \frac{P_{2i}}{Z_{2i}} \right) \cdot \frac{273.2 \times V_0}{(273.2 + t_1) \times 0.101325} \quad (1)$$

$$Q_{ci} = \left(\frac{P_{1i}}{Z_{1i}} - \frac{P_{2i}}{Z_{2i}} \right) \cdot V_0 / 0.101325 \quad (2)$$

式中: Q_{ci} -充入吸附罐的甲烷标准体积, ml;

t_1 -室内温度, °C;

V_0 -充气罐及连通管标准体积, ml。

P_{1i} , P_{2i} -分别为充气前后充气罐内绝对压力, MPa;

Z_{1i} , Z_{2i} -分别为 P_{1i} , P_{2i} 压力下及 t_1 时甲烷的压缩系数, MPa-1, 可查表求得;

K_{1i} , K_{2i} -分别为 P_{1i} , P_{2i} 压力下及 t_1 时甲烷的压缩度, MPa-1, 可查表求得;

保持 20 小时, 使煤样充分吸附, 压力达到平衡后, 读出平衡压力 P_i 。并计算出吸附罐内剩余体积的游离甲烷量 Q_{di} , 煤样吸附甲烷量 ΔQ_i 以及每克煤可燃物吸附甲烷量 X_i 。

$$Q_{di} = \frac{273.2 \times V_d \times p_i}{Z_i (273.2 + t_3) \times 0.101325} \quad (3)$$

当使用压缩度 K 时上式变为:

$$Q_{di} = \frac{V_d \times p_i}{K_i \times 0.101325} \quad (4)$$

充入吸附罐的甲烷量扣除吸附罐内剩余体积放出的游离甲烷量即为压力段内煤样吸附甲烷量 ΔQ_i :

$$Q_i = \sum Q_{ci} - Q_{di} \quad (5)$$

每克煤压力段的吸附量为:

$$X_i = \frac{\Delta Q_i}{G_r} \quad (6)$$

式中: V_d -吸附罐内除煤外的全部剩余体积, ml;

P_i -平衡压力, Mpa;

t_3 -试验温度, °C;

G_r -煤样品可燃物质量, g。

依次重复上述步骤, 逐次增高试验压力, 可测得 n 个 Q_{ci} 、 Q_{di} 、 ΔQ_{di} , 及 X_i 值。由于充气罐向吸附罐充气为逐次充入的单值量, 而充入吸附罐的总气量是, 各单值量的累计量, 故逐次按式(5)计算时, 充入吸附罐的总气量 Q_{ci} , 应是:

$$Q_{ci} = \sum_{i=1}^n Q_{ci} \quad (7)$$

同时, 随实验压力的增高达 0.5MPa 以上后, 吸附平衡时间应改为 4h。

按逐次测得的 P_i 及 X_i , 作图, 即为 Langmuir 吸附等温线, 并代入式(7)用最小二乘法求得直线的斜率 $s(1/a)$ 和截距 $i(1/ab)$, 则吸附常数为:

$$a = 1/s ; \quad b = s/i \quad (8)$$

等温吸附试验结果如下:

Table 1 The isothermal adsorption data

表 1 吸附等温数据

取样地	中马村矿无烟煤		王家河矿焦煤	
序号	压力/MPa	吸 附 量 /	压力/MPa	吸 附 量 /
1	0.51	10.01	0.37	2.48
2	1.01	15.74	1	5.84
3	1.64	18.89	1.57	7.03
4	2.55	22.75	2.62	9.22
5	3.41	24.13	3.52	10.46
6	4.18	25.12	4.44	11.52
7	5.05	25.62	5.12	12.13
8	5.78	26.03	6.38	12.85
9	6.18	26.31	7.48	13.43
10	8.02	26.49	8.5	13.85
11	8.86	26.61	9.01	14.02
12	10.12	26.63	10.03	14.08

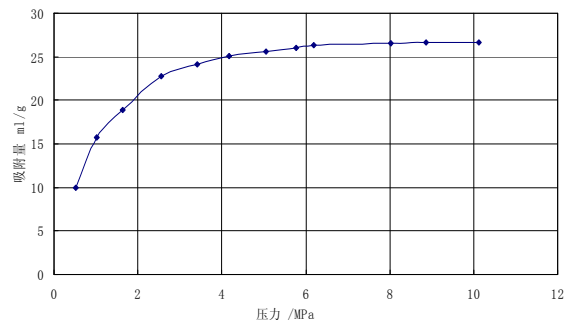


Figure 1 the gas adsorption characteristic curve of ZhongMaCun Anthracite

图 1 中马村无烟煤瓦斯吸附特性曲线

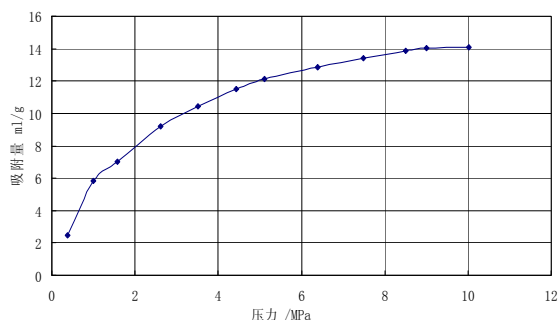


Figure 2 the gas adsorption characteristic curve of WajiaHe Anthracite

图 2 王家河焦煤瓦斯吸附特性曲线

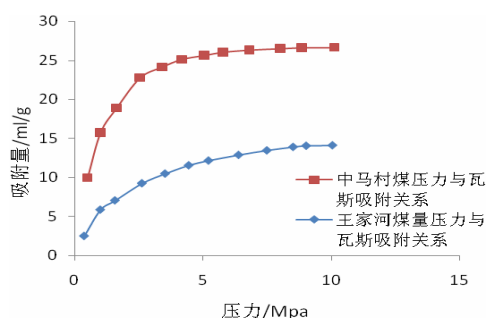


Figure 3. Two kinds of coal sample gas adsorption characteristic curve is compared

图 3 两种煤样实际瓦斯吸附特性曲线比较

3. 结果分析

由图 1、2 无烟煤、焦煤的实际瓦斯吸附特性曲线分析得到,干燥煤样在高压等温条件下,每克煤吸附瓦斯量随着压力的增加吸附量都在不断增大。通过比较图 1 的中马村无烟煤的瓦斯吸附特性曲线,0~2.55Mpa 压力区间段内随着压力的增加瓦斯吸附量变化较大,在

2.55~10.12Mpa 压力区间段内随着压力的增加瓦斯吸附量的变化缓慢。分析图 2 的王家河焦煤的瓦斯吸附特性曲线,在 0~2.62Mpa 压力区间段内随着压力的增加瓦斯吸附量变化较大,在 2.62Mpa~10.03Mpa 压力区间段内瓦斯吸附量变化较缓。由图 3 无烟煤、焦煤两种煤样的实际瓦斯吸附特性曲线的比较可得,在相同压力下每克无烟煤的瓦斯吸附量比每克焦煤的瓦斯吸附量大。

Reference (参考文献)

- [1] JIANG Cheng-lin,GAO Yan-zhong,CHEN Song.Study on classification and identification indexes about gas dynamical disaster in coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(2): 159-162.
蒋承林; 高艳忠; 陈松立.矿井瓦斯动力灾害的分级与分级鉴定指标的研究[J]. 煤炭学报,2007,32(2):159-162.
- [2] YU Hong-guan,FAN Wei-tang,SUN Mao-yuan.Study on fitting models for methane isotherms adsorption of coals[J]. Journal of China Coal Society,2004,8(4):11-16.
于洪观,范维唐,孙茂远等. 煤中甲烷等温吸附模型的研究[J]. 煤炭学报, 2004, 8(4):11-16.
- [3] Ma shangquan, Qilingming. Study on the new identification indexes about gas dynamical disaster in coal mine[J].China coal, 2007, 33(5): 72-76.
马尚权, 齐黎明, 林柏泉.瓦斯动力现象危险性预测新指标应用研究[J].中国煤炭,2007,33(5):72-76.
- [4] Zhang Dongli, Wang Xinhai.NUMERICAL SIMULATION RESEARCH ON COALBED METHANE DESORPTION MECHANISM[J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(1)77-82.
张冬丽, 王新海.煤层气解吸机理数值模拟研究[J]. 天然气工业, 2005,25(1)77-82.
- [5] MA Shang-quan,CHEN Xue-xi, LIANG Wei. Experiment and research on crack characteristics of borehole sealed with three phase foam[J].Coal Science and Technology,2007,35(8):72-75
马尚权, 陈学习. 三相泡沫封堵钻孔裂隙特性实验研究[J].煤炭科学技术, 2007, 35 (8) :72-75.
- [6] MA Dongmin,WEI Bo,CAI Zhongyong.Experimental Study of Coalbed Methane Desorption[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(10): 1432-1437.
马东民,韦波,蔡忠勇.煤层气解吸特征的实验研究[J].地质学报, 2008, 82(10): 1432-1437.