

气肥煤与焦煤的孔隙分布规律 及其吸附-解吸特征

刘高峰, 张子戌, 张小东, 吕闰生

(河南理工大学 资源环境学院, 河南 焦作 454003)

摘要: 采用山东微山菜园矿的气肥煤和山西古交马兰矿的焦煤作为煤样, 分别进行压汞试验, 测定煤的孔径分布, 了解各孔径段孔容、比表面积分布规律; 并且对所采集的两种煤样分别进行平衡水煤样的 CH_4/CO_2 混合气体的吸附-解吸试验, 从孔隙结构方面分析深部煤层煤对瓦斯吸附的影响。研究表明, 焦煤比气肥煤具有更为复杂的孔隙结构, 具有更丰富的小孔和微孔; 煤中微孔的分布决定煤的吸附能力, 吸附最有效的孔隙半径是在10 nm以下; 焦煤对 CH_4/CO_2 二元混合气体的吸附能力强于气肥煤的吸附能力; 探讨分析 CO_2/CH_4 吸附能力的差异性是导致试验中高压阶段 CH_4/CO_2 二元混合气体吸附量小于低压时的现象发生的主要原因。研究煤的孔隙分布规律及其吸附-解吸特征, 可以从微观层次揭示深部煤层煤吸附瓦斯的聚气能力, 探寻煤吸附-解吸瓦斯的特征和机制, 丰富煤吸附瓦斯理论, 对煤与瓦斯突出的防治和煤层气资源的开发均具有重要意义。

关键词: 采矿工程; 瓦斯; 压汞; 孔隙; 吸附-解吸

中图分类号: TD 32

文献标识码: A

文章编号: 1000-6915(2009)08-1587-06

PORE DISTRIBUTION REGULARITY AND ABSORPTION-DESORPTION CHARACTERISTICS OF GAS COAL AND COKING COAL

LIU Gaofeng, ZHANG Zixu, ZHANG Xiaodong, LU Runsheng

(Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454003, China)

Abstract: Hg-injection experiment was carried out with coal samples in the gas coal from Caiyuan Mine in Weishan City, Shandong Province, and the coking coal from Malan Mine in Gujiao City, Shanxi Province, to find out the distribution regularity of pore volume and specific surface area in various pore sizes. The absorption-desorption experiment on binary-component gas(CH_4/CO_2) was carried out with equilibrium water coal sample to analyze the influence on coal adsorbing gas in deep coal bed in the aspect of pore configuration. The results indicate that the pore configuration of the coking coal is more complicated than that of gas coal; and there are smaller and micro pores in coking coal rather than in gas coal. The absorption capacity of coal is determined by the distribution of micro pores; and the most effective absorption pore radii are below 10 nm. The absorption capacity of coking coal is stronger than that between gas coal. It is analyzed that the absorption capacity difference of gas coal and coking coal would lead to the phenomenon that absorption in high-pressure stage is less than that in low-pressure stage in the experiment. Based on the research of the pore distribution and absorption-desorption

收稿日期: 2009-01-14; **修回日期:** 2009-04-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2006CB202204); 河南省生物遗迹与成矿过程重点实验室开放基金资助项目(506086)

作者简介: 刘高峰(1982-), 男, 2005年毕业于河南理工大学数学与信息科学学院信息与计算科学专业, 现为博士研究生, 主要从事瓦斯地质方面的研究工作。E-mail: liugaofeng82@163.com

characteristics of coal, the absorption capacity of coal in deep coal bed can be revealed at micro level; and the characteristics and mechanism of absorption-desorption of coal are explored, which enriches the absorption-desorption theory of coal and is of great significance to coal and gas outburst prevention and coal-bed methane exploitation.

Key words: mining engineering; gas; Hg-injection; pore; absorption-desorption

1 引言

煤层瓦斯主要以吸附态、游离态、溶解态的方式赋存在煤层中,其中以吸附态方式赋存的在 80%~90% 以上^[1]。煤对瓦斯的吸附能力及变化规律是影响瓦斯含量的关键因素之一^[2]。煤层中的孔隙和裂隙是煤层瓦斯储存的空间和扩散运移的通道,其结构特征(孔径结构、孔容、孔比表面积、孔隙率等)决定了煤的吸附、扩散和渗流特性^[3~5]。为了从微观层次揭示深部煤层煤吸附瓦斯的聚气能力,深化煤吸附瓦斯机制,需要选择有代表性的煤样进行压汞试验和瓦斯吸附-解吸试验^[6~10],探寻煤的孔隙分布规律及其吸附-解吸特征。本项研究对煤与瓦斯突出的防治和煤层气资源的开发均具有重要意义^[11~14]。

2 试验部分

2.1 试验样品置备

本次试验采用山东微山菜园矿气肥煤(2#煤样)和山西古交马兰矿焦煤(3#煤样)作为试验煤样,试验煤样煤质分析结果见表 1。

表1 煤样的煤质分析结果

Table 1 Coal quality analysis data of coal samples

采集地点	煤样 编号	含水 量/%	含灰 量/%	镜质组 反射率 $R_{0max}/\%$
山东微山菜园矿气肥煤	2#	3.79	6.70	0.83
山西古交马兰矿焦煤	3#	5.98	9.41	1.44

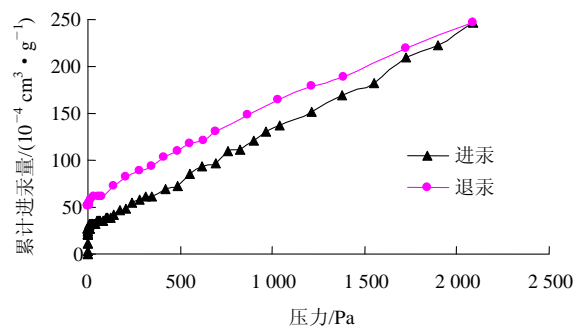
2.2 压汞试验

采用美国 MICROMERITICS INSTRUMENT 公司 9310 型压汞微孔测定仪,仪器工作压力为 0.003 5~206.843 MPa,分辨率为 0.1 mm³,粉末膨胀仪容积为 5.166 9 cm³,测定下限为孔隙直径为 7.2 nm,计算机程控点式测量,其中高压段(0.165 5~206.843 MPa)选取压力点 36 个,每个点稳定时间为 2 s,每个样品的测试量约为 3 g。手选纯净的煤样,统一破碎至

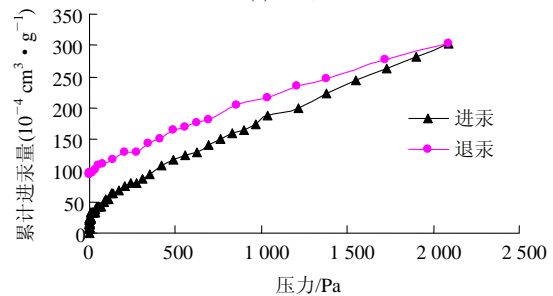
2 mm 左右,尽可能地消除样品中矿物杂质及人为裂隙和构造裂隙对测定结果的影响。上机前将样品置于烘箱中,在 70 °C~80 °C 的条件下恒温干燥 12 h,然后装入膨胀仪中抽真空至 $p < 6.67 \text{ Pa}$ 时进行测试,测出各孔径段孔容和比表面积。

(1) 进汞和退汞时的累计进汞量

图 1(a), (b)分别为 2#, 3#煤样不同压力下的进-退汞累计进汞量。



(a) 2#煤样



(b) 3#煤样

图 1 2#, 3#煤样不同压力下的进-退汞累计进汞量

Fig.1 Accumulative amount with Hg-injection and Hg-ejection of coal samples No.2 and No.3 under various pressures

(2) 孔容及孔容增量分布

通过试验,测得 2#, 3#煤样不同孔径孔、不同孔隙类型的孔容和孔容比数据如表 2, 3 所示。

(3) 比表面积及分布

2#, 3#煤样不同孔径孔、不同孔隙类型的比表面积和比表面积比测试结果见表 4, 5。

(4) 进-退汞曲线

2#, 3#煤样的进-退汞曲线见图 2。图 2 中纵坐标为汞进入不同孔段的累计体积 v 占总体积 V 的百分比。

表 2 2[#]和 3[#]煤样不同孔径的孔容和孔容比

Table 2 Pore volumes and their ratios of various pore sizes on coal samples No.2 and No.3

孔径 类型	2 [#] 煤样		3 [#] 煤样	
	孔容 /(10 ⁻⁴ cm ³ · g ⁻¹)	孔容比/%	孔容 /(10 ⁻⁴ cm ³ · g ⁻¹)	孔容比/%
超大孔	27	10.98	20	6.58
大孔	6	2.44	13	4.28
中孔	9	3.66	30	9.87
小孔	128	52.03	161	52.96
微孔	76	30.89	80	26.32
总计	246	-	304	-

表 3 2[#]和 3[#]煤样不同孔隙类型孔的孔容和孔容比

Table 3 Pore volumes and their ratios of various pore types on coal samples No.2 and No.3

孔类型	2 [#] 煤样		3 [#] 煤样	
	孔容 /(10 ⁻⁴ cm ³ · g ⁻¹)	孔容比 /%	孔容 /(10 ⁻⁴ cm ³ · g ⁻¹)	孔容比 /%
层流孔	27	10.98	20	6.58
渗流孔	15	6.10	43	14.14
吸附孔	204	82.93	241	79.28
总计	246	-	304	-

表 4 2[#]和 3[#]煤样不同孔径孔的比表面积和比表面积比

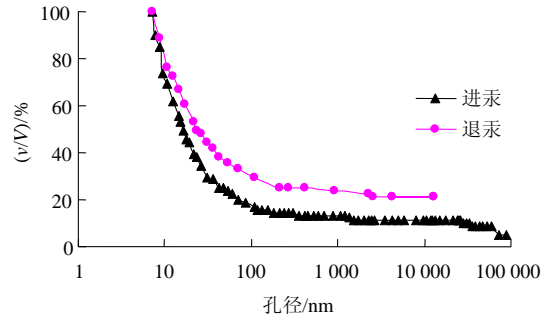
Table 4 Specific surface areas and their ratios of various pore sizes on coal samples No.2 and No.3

孔径 类型	2 [#] 煤样		3 [#] 煤样	
	比表面积 /(m ² · g ⁻¹)	比表面积比 /%	比表面积 /(m ² · g ⁻¹)	比表面积比 /%
超大孔	0.000 2	0.003 2	0.000 2	0.002 0
大孔	0.001 8	0.029 1	0.002 6	0.026 1
中孔	0.021 6	0.348 9	0.062 7	0.630 2
小孔	2.597 3	41.948 8	3.147 9	31.638 1
微孔	3.570 7	57.670 1	6.736 3	67.703 5
总计	6.191 6	-	9.949 7	-

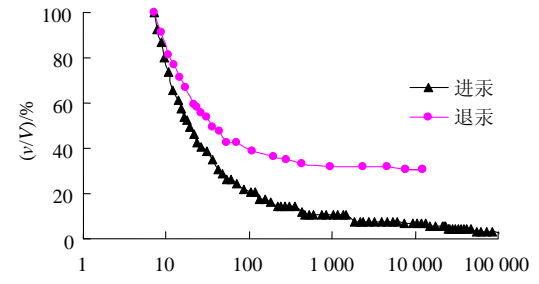
表 5 2[#]和 3[#]煤样不同孔隙类型孔的比表面积和孔比表面积比

Table 5 Specific surface areas and their ratios for various pore types on coal samples No.2 and No.3

孔类型	2 [#] 煤样		3 [#] 煤样	
	比表面积 /(m ² · g ⁻¹)	比表面积比 /%	比表面积 /(m ² · g ⁻¹)	比表面积比 /%
层流孔	0.000 2	0.003 2	0.000 2	0.002 0
渗流孔	0.023 4	0.377 9	0.065 3	0.656 3
吸附孔	6.168 0	99.618 8	9.884 2	99.341 7
总计	6.191 6	-	9.949 7	-



(a) 2[#]煤样



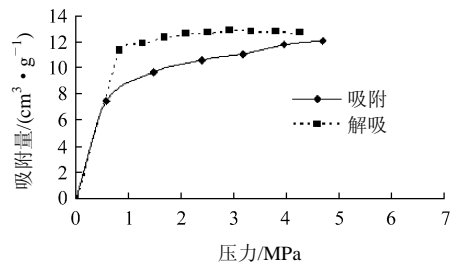
(b) 3[#]煤样

图 2 2[#], 3[#]煤样进 - 退汞曲线

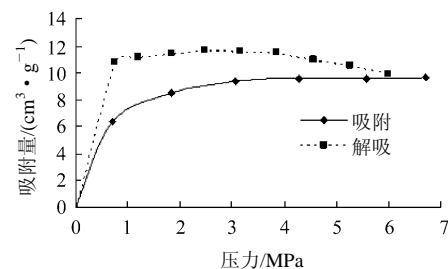
Fig.2 Hg-injection and Hg-ejection curves of coal samples No.2 and No.3

2.3 二元混合气体的吸附 - 解吸试验

本次试验中, 对 2[#], 3[#]煤样进行了 2 组, 3 种不同配比的二元混合气体的吸附 - 解吸试验: (1) CH₄: CO₂ = 40 : 60; (2) CH₄: CO₂ = 60 : 40; (3) CH₄: CO₂ = 80 : 20。试验压力为 0.43~6.81 MPa, 试验温度为 25 °C, 在压力范围内设定 6 个吸附压力点和 9 个解吸压力点。根据试验数据绘制了二元混合气体的等温吸附/解吸曲线, 见图 3, 4。



(a) CH₄: CO₂ = 40 : 60



(b) CH₄: CO₂ = 60 : 40

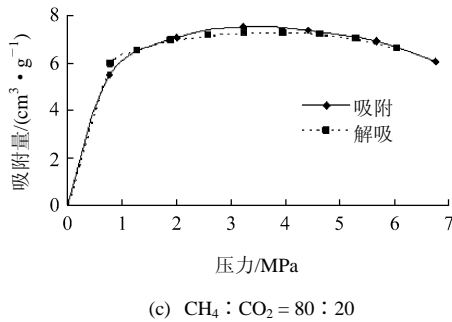


图3 2#煤样等温吸附-解吸曲线

Fig.3 Absorption-desorption isotherm of coal sample No.2

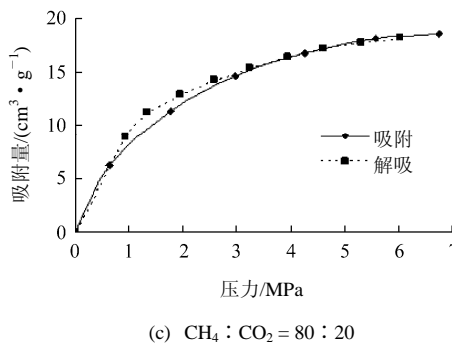
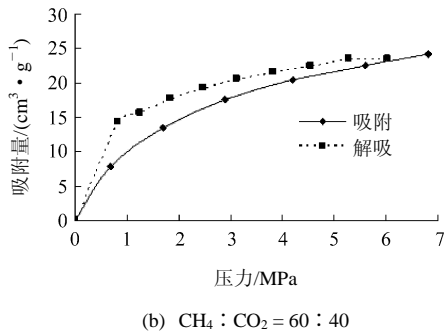
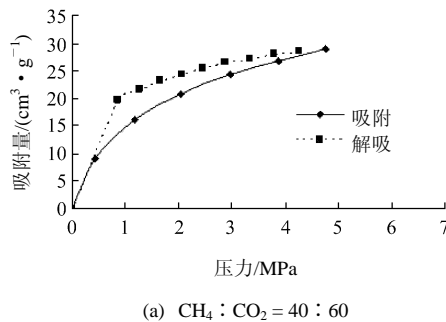


图4 3#煤样等温吸附-解吸曲线

Fig.4 Adsorption-desorption isotherm of coal sample No.3

3 讨论

3.1 2#，3#煤样压汞试验分析

(1) 进-退汞的累计进汞量曲线(见图1)显示:

① 进汞与退汞曲线并不重合, 相同压力下进汞

时测得的压入孔隙的汞量小于同压力下退汞时的汞量, 即退汞曲线在进汞曲线的上部, 退汞存在明显的滞后现象。

② 本次测得 2#煤样汞的侵入量要明显小于 3#煤样, 反映出煤阶越高, 汞侵入量越大。

③ 进汞和退汞试验出现的滞后现象说明了煤的孔隙结构中存在类似于“墨水瓶”的孔结构或网络孔结构^[15]; 该滞后现象也可能是由于在进汞或退汞过程中煤基质发生变化所造成^[16]。

(2) 2#, 3#煤样的各类孔隙中小孔、微孔最为发育, 小孔孔容占总孔容的比例均大于 50%(见表 2, 3)。

孔隙的比表面积主要为小孔和微孔所占据, 其中微孔的比表面积占总表面积比例大于 50%, 因此, 小孔和微孔在煤层气吸附方面起着关键作用。

比较 2#, 3#煤样, 3#煤样吸附孔比表面积大于 2#煤样。同时在试验中发现, 孔径越小, 比表面积越大, 反之, 则越小(见表 4, 5)。

(3) 压汞曲线共有 2 条, 下方为进汞曲线, 上方为退汞曲线; 两线不重合具有滞后回线, 这与煤的结构特征有关; 由于没有急剧下降的拐点, 说明非细颈瓶型孔, 而为开放性透气性孔, 两煤样连通性比较好; 退汞线中止回零, 表明汞不能全部回出(见图 2)。

对比 2#, 3#煤样进-退汞曲线, 可以得出以下规律:

① 进汞阶段, 刚开始时压力较低, 汞先充满孔径大的超大孔, 当孔径大的孔充满后, 随着压力的升高, 依次充满孔径相对较小的孔, 直到进汞最后达到饱和;

② 退汞阶段, 汞先从微孔径退出, 随着压力的降低, 依次退出, 直到不能再退出为止;

③ 2#, 3#煤样, 进-退汞曲线表现不同, 3#煤样进-退汞曲线开口较大, 2#煤样进-退汞曲线较接近, 说明煤阶越低, 进-退汞曲线相距越近, 退汞效率越高;

④ 同一孔径条件下, 进汞过程中所得煤孔容低于退汞时的孔容; 3#煤样的进、退汞所得孔容曲线差异比 2#煤样的大; 3#煤样的孔容要比 2#煤样的大。

3.2 2#，3#煤样的二元混合气体吸附-解吸特征

由图 3, 4 可知:

(1) 以往研究中对二元混合气体吸附 - 解吸的可逆性观点不统一^[17-19]。本次试验中, 对于 2[#], 3[#]煤样, CH₄/CO₂浓度之比越大, 吸附 - 解吸曲线越接近重合; 解吸曲线都滞后于吸附曲线, 即在相同压力下, 升压过程(吸附)中对混合气体的吸附量比降压过程(解吸)中的吸附量低, 这种现象 2[#]煤样表现的要比 3[#]煤样强烈。

试验表明, 简单地利用吸附等温线来确定煤层的“临界解吸压力”和估算“最大可采量”是片面的, 应采用解吸等温线来确定这 2 个参数。

(2) 相同条件下比较 2[#], 3[#]煤样, 3[#]煤样的吸附量明显大于 2[#]煤样, 这表明了煤阶越高, 煤对二元混合气体的吸附能力越强。

(3) CO₂ 所占比例越大, 相同压力下, 混合气体的吸附量越大。表明 CO₂ 的吸附能力大于 CH₄, 在二元混合气体竞争吸附中 CO₂ 占据优势。

(4) 2[#]煤样(见图 3)吸附等温线的形状发生了变化, 吸附量随压力的升高达到极大值, 在极大值以后, 随压力的进一步升高, 吸附量不但不升高反而下降。在二元混合气体的等温吸附过程中, 每种气体不是独立吸附的, 存在着相互竞争; 吸附平衡是一种动态平衡, 混合气体在煤中的吸附和解吸一直在进行着, 而分子间范德华力较小的气体会被从煤表面置换下来, 其中一部分可能又被吸附到新的吸附位, 这样首先靠近煤孔隙表面吸附能力强的 CO₂ 去竞争置换周围的 CH₄。开始时二元混合气体随着压力的增大吸附量增大, 达到极大值时为一动态平衡, 随着压力继续增大, 这种平衡被打破, 部分吸附相的 CH₄ 被 CO₂ 置换。因此, CO₂/CH₄ 吸附能力的差异性是导致此现象发生的主要原因。

原始浓度 CH₄/CO₂ 越大, 相同压力下, 混合气体吸附量越低, 在吸附过程中越容易达到饱和, 吸附量达到极大值越早出现。随着压力继续增大, 图 3(a), (b) 中 2[#]煤样及图 4 中 3[#]煤样吸附等温线也将会达到极大值。

4 结 论

(1) 同一孔径条件下, 退汞孔容高于进汞孔容说明汞难于在煤的孔隙中脱出, 特别是在较大煤孔

隙中。3[#]煤样难于将侵入汞脱出, 说明 3[#]比 2[#]煤样具有更为复杂的孔隙结构。3[#]比 2[#]煤样汞侵入量高说明 3[#]煤样具有更丰富的小孔和微孔。

(2) 2[#]和 3[#]煤样无论是孔容还是孔比表面积, 小孔和微孔都占了很大比例, 孔隙的比表面积主要为小孔和微孔所占据, 其中微孔占了总表面积的一半还多。同时在试验中发现, 孔径越小, 比表面积越大, 反之, 则越小; 吸附孔在孔隙类型中占据着主导地位。表明小孔和微孔是煤层瓦斯吸附发生的主要场所, 煤中微孔的分布决定煤的吸附能力, 吸附最有效的孔隙半径是在 10 nm 以下。

(3) CH₄/CO₂ 二元混合气体吸附和解吸曲线存在差异, 焦煤对 CH₄/CO₂ 二元混合气体的吸附能力强于气肥煤的吸附能力。CO₂/CH₄ 吸附能力的差异性是导致试验中高压阶段 CH₄/CO₂ 二元混合气体吸附量小于低压时的现象发生的主要原因。

参考文献(References):

- [1] LEVY J H, DAY S J, KILLINGLEY J S. Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties[J]. Fuel, 1997, 76(9): 813 - 819.
- [2] AMARASEKERA G, SCARLETT M J, MAINWARING D E. Micropore size distribution and specific interactions in coals[J]. Fuel, 1995, 74(1): 115 - 118.
- [3] PRINZ D, PYCKHOUT-HINTZEN W, LITTKER R. Development of the meso- and macro- porous structure of coals with rank as analyzed with small angle neutron scattering and adsorption experiments[J]. Fuel, 2004, 83(4/5): 547 - 556.
- [4] CLARSON C R, BUSTIN B M. Binary gas adsorption/desorption isotherm: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane[J]. International Journal of Coal Geology, 2000, 42(4): 241 - 271.
- [5] LAXMINARA C H, CROSDAE P J. Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40(4): 309 - 325.
- [6] YAO Y B, LIU D M, TANG D Z, 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.
- [7] MASTALERZ M, DROBNIAK A, RUPP J. Meso and micropore characteristics of coal lithotypes: implications for CO₂ adsorption[J].

- Energy and Fuels, 2008, 22(6): 4 049 - 4 061.
- [8] BUSCH A, GENSTERBLUM Y, KROOSS B M, et al. Investigation of high-pressure selective adsorption/desorption behavior of CO₂ and CH₄ on coals: an experimental study[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 66(1): 53 - 68.
- [9] 唐书恒, 汤达祯, 杨 起. 二元气体等温吸附试验及其对煤层甲烷开发的意义[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2004, 29(2): 219 - 223.(TANG Shuheng, TANG Dazhen, YANG Qi. Binary-component gas adsorption isotherm experiments and their significance to exploitation of coal bed methane[J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2004, 29(2): 219 - 223.(in Chinese))
- [10] 张晓红, 钱春江, 彭建新. 煤中多元气体的吸附与解吸[J]. 试采技术, 2004, 25(3): 23 - 24.(ZHANG Xiaohong, QIAN Chunjiang, PENG Jianxin. Adsorption and desorption of multi-component gas in coal[J]. Well Testing and Production Technology, 2004, 25(3): 23 - 24. (in Chinese))
- [11] 于洪观, 范维唐, 孙茂远, 等. 煤对CH₄/CO₂二元气体等温吸附特性及其预测[J]. 煤炭学报, 2005, 30(5): 618 - 622.(YU Hongguan, FAN Weitang, SUN Maoyuan, et al. Characteristics and predictions for adsorption isotherms of methane/carbon dioxide binary gas on coals[J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(5): 618 - 622.(in Chinese))
- [12] 于洪观, 范维唐, 孙茂远, 等. 高压下煤对CH₄/CO₂二元气体吸附等温线的研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(1): 43 - 47.(YU Hongguan, FAN Weitang, SUN Maoyuan, et al. Study on adsorption isotherm of CH₄/CO₂ binary mixtures on coal under high pressure[J]. Coal Conversion, 2005, 28(1): 43 - 47.(in Chinese))
- [13] 唐巨鹏, 潘一山, 李成全, 等. 有效应力对煤层气解吸渗流影响试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(8): 1 563 - 1 568. (TANG Jupeng, PAN Yishan, LI Chengquan, et al. Experimental study on effect of effective stress on desorption and seepage of coal bed methane[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(8): 1 563 - 1 568.(in Chinese))
- [14] 张宏伟, 李 胜. 煤与瓦斯突出危险性的模式识别和概率预测[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(19): 3 577 - 3 581.(ZHANG Hongwei, LI Sheng. Pattern recognition and possibility prediction of coal and gas outburst[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24(19): 3 577 - 3 581.(in Chinese))
- [15] KLOUBEK J. Investigation of porous structures using mercury reintrusion and retention[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1994, 163(1): 10 - 18.
- [16] TASKE K. An investigation into the pore size distribution of coal using mercury porosimetry and the effect that stress has on this distribution[Ph. D. Thesis][D]. Queensland: The University of Queensland, 2000.
- [17] GREAVES K H, BOWEN L. Multi-component gas adsorption-desorption behavior of coal[C]// Proceedings of the International Coal Bed Methane Symposium. Tuscaloosa: [s. n.], 1993: 197 - 205.
- [18] CHABACK J, MORGAN D, YEE D. Sorption irreversibilities and mixture compositional behavior during enhanced coal bed methane recovery processes[C]// Gas Technology Symposium: Innovate, Optimize, and Exploit. Calgary: [s. n.], 1996: 431 - 438.
- [19] 张遂安, 叶建平, 唐书恒, 等. 煤对甲烷气体吸附-解吸机制的可逆性试验研究[J]. 天然气工业, 2005, 25(1): 44 - 46.(ZHANG Suian, YE Jianping, TANG Shuheng, et al. Theoretical analysis of coal-methane adsorption/desorption mechanism and its reversibility experimental study[J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(1): 44 - 46.(in Chinese))