

文章编号: 0253-2409(2013)04-0385-06

煤中可溶有机质对煤的孔隙结构及甲烷吸附特性影响

杨永良^{1,2}, 李增华^{1,2}, 季淮君^{1,2}, 彭英健^{1,2}, 刘震^{1,2}

(1. 中国矿业大学 安全工程学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 煤炭瓦斯与火灾防治教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116)

摘要: 采用四氢呋喃对临涣7煤和祁南3煤进行微波辅助抽提,进行了原煤和残煤等温吸附实验和低温氮气吸附测试,对比分析了抽提前后原煤和残煤的甲烷吸附量和比表面积、孔分布情况,并理论测算煤中可溶有机质吸附溶解甲烷量。结果表明,残煤的甲烷吸附能力低于原煤;抽提后,煤的比表面积和总孔体积增大,平均孔径减少,影响煤吸附气体能力的主要孔径为1.7~5.0 nm,且该范围内的孔数有不同程度的增加;压力为0.1~5.0 MPa时,两煤样中可溶有机质吸附溶解的甲烷量分别为0.45~4.22 mL/g、0.69~4.99 mL/g,最大吸附量分别占到原煤最大吸附量的30%和38%。分析认为,煤中可溶有机质占据部分煤中孔隙,影响煤孔隙结构,同时,在压力的作用下,甲烷可以溶解和吸附煤中可溶有机质。

关键词: 溶剂抽提; 可溶有机质; 煤的孔隙结构; 吸附

中图分类号: TD75 **文献标识码:** A

Effect of soluble organic matter in coal on its pore structure and methane sorption characteristics

YANG Yong-liang^{1,2}, LI Zeng-hua^{1,2}, JI Huai-jun^{1,2}, PENG Ying-jian^{1,2}, LIU Zhen^{1,2}

(1. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

2. Key Laboratory of Gas and Fire Control for Coal Mines, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: In order to study the effect of soluble organic matter within coal on its characteristics of gas adsorption, the organic matters in coal seam 7# (Linhuan) and coal seam 3# (Qinan) were extracted with THF at 30 °C under atmospheric pressure by microwave-assistant extraction. Adsorption isotherm experiments and low temperature nitrogen adsorption test were made for raw coal and their residues. The gas adsorbance, specific surface area and pore size distribution were analyzed. Gas adsorbance of soluble organic matter was theoretically calculated. The results show that CH₄-adsorption capacity of raw coal is stronger than those of their residues. After extraction, the specific surface area and total pore volume increase and average pore size decreases. Meanwhile, methane adsorption capacity is mainly influenced by 1.7~5.0 nm pores. Methane adsorbances of soluble organic matter are 0.45~4.22 and 0.69~4.99 mL/g, which account for 30% and 38% of the maximum adsorption capacity of raw coal under 0.1~5.0 MPa. Soluble organic matter occupies part of pores of coal, which influences structure of pores in coal. At the same time, the methane can be dissolved and adsorbed in soluble organic matter of coal under pressure.

Key words: solvent extraction; soluble organic matter; pore structure of coal; sorption

煤是一种多孔性介质,其自身的固体骨架具备了吸附甲烷的能力^[1~4],目前,公认煤层甲烷赋存状态为吸附状态和游离状态两种,以吸附态为主。但近年来有学者采用X射线衍射分析等技术对煤体观察分析后认为,煤体内甲烷的赋存状态不仅有吸附态(固态)和游离(气体)状态,还包含有甲烷的液态和固溶体状态^[5]。甲烷的固溶体状态存在的主要原因是煤中含有小分子相的可溶有机质,有些煤中的可溶有机质高达30%,在高压状态下,可溶有机质可以吸附大量甲烷,甚至可能存在第三种甲烷赋存状态——可溶有机质中溶解的甲烷。而且可溶

有机质的存在一定程度上影响着煤体孔隙结构。初步研究表明,突出煤层与非突出煤层的可溶有机质含量有着明显区别,说明煤中可溶有机质可能与煤与瓦斯突出存在相关联系。因此,研究煤中可溶有机质对瓦斯赋存与解吸及突出特性影响有着重要意义。

本实验采用四氢呋喃溶解抽提煤中可溶有机质,测试抽提前后原煤和残煤的孔隙结构参数,对原煤和残煤进行等温吸附实验,分析抽提前后煤对甲烷吸附性的变化,在理论测算煤中可溶有机质吸附溶解甲烷量的基础上,深入探讨了可溶有机质对煤

收稿日期: 2012-11-21; 修回日期: 2013-01-27。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973计划, 2011CB201200)。

联系作者: 杨永良(1979-), 男, 山东日照人, 副教授, 工学博士, 主要从事矿井瓦斯防治和煤田地质方面的研究。

E-mail: yyliang456@126.com。

的孔隙结构及甲烷吸附特性的影响规律。

1 实验部分

1.1 样品制备

选用淮北矿区的临涣7煤和祁南3煤作为实验煤样,现场取新鲜煤样,实验室剥离煤体表面后,破碎筛取60~80目的煤样150g,均分三份,每份50g,其工业分析见表1。

表1 煤样的工业分析

Table 1 Industrial analysis of coal

Coal sample	Proximate analysis w/%			Real density /(g·cm ⁻³)
	A	M	V	
Linhuan	12.90	0.91	22.24	1.36
Qinan	22.58	1.14	40.50	1.47

1.2 抽提与分离

抽提实验是在CW-2008多功能微波反应/萃取仪上进行的。其抽提过程如下,取50g煤样和300mL的四氢呋喃溶剂(分析纯)混合后放入反应容器,设置抽提温度30℃,压力为常压,进行微波辅助抽提。抽提0.5h后,过滤分离出抽提液和残煤(抽提后残余物),80℃下,真空干燥残煤12h。临涣7煤、祁南3煤抽提率分别为3.82%、4.57%。

1.3 等温吸附实验

本实验采用高压容量法进行等温吸附实验。取50g煤样,为消除水分对吸附实验的影响,80℃下,真空干燥12h,精确测量干燥后煤样质量后,装入吸附罐内,水浴恒温60℃,真空脱气8h后,向罐内充入甲烷(浓度为99.9%)至罐内压力为5.0~5.5MPa,为使罐内甲烷达到吸附平衡,水浴恒温

30℃下,保持6h。每次实验设置7个测点,每个测点开始实验前,需充分保证罐内甲烷已达吸附平衡,测出各压力下煤样的甲烷吸附量。实验装置示意图见图1。

1.4 煤的比表面积及孔径分布测定

由于实验样品为粉末状煤,采用低温氮气吸附测试煤的孔隙结构参数。选取抽提前后煤样各1g,真空脱气后,使用ASAP2020M型表面积及孔隙分析仪进行测定,在液氮饱和温度(77K)、相对压力Pr在0.009~0.998,取24个压力点,测量样品在每个压力点的氮气吸附量。

2 结果与讨论

2.1 抽提前后煤样的等温吸附

实验研究了原煤与残煤对甲烷的吸附行为,根据实验数据,得出各煤样30℃甲烷吸附等温线,具体见图2。

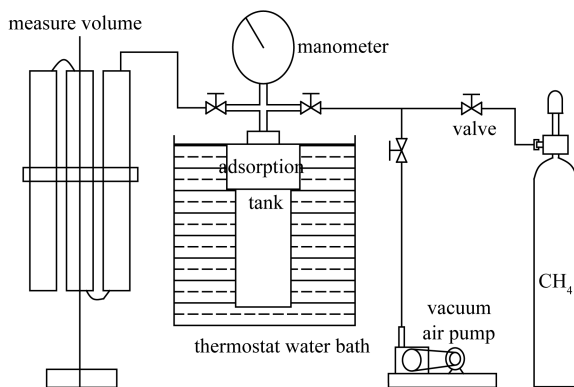


图1 实验装置示意图

Figure 1 Experimental schematic

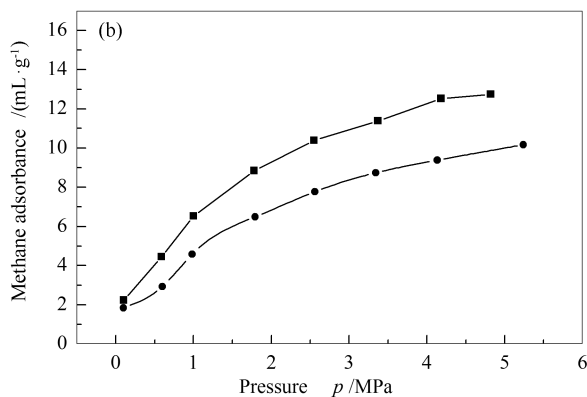
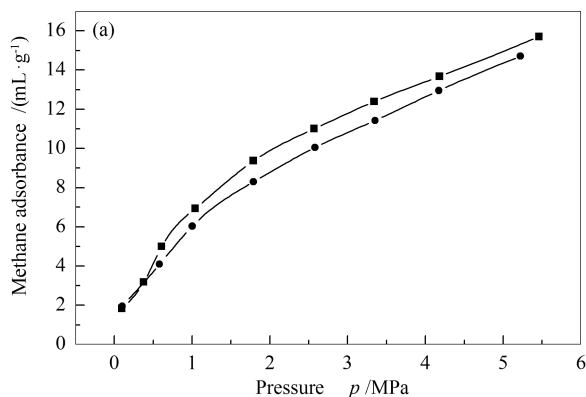


图2 原煤和残煤的30℃吸附等温线

Figure 2 Methane sorption isotherms at 30℃ for raw coal and its extraction residue

(a): coal seam 7#(Linhuan); (b): coal seam 3#(Qinan)

■: raw coal; ●: residual coal

由图2可知,残煤的甲烷吸附量低于原煤,表明四氢呋喃溶解煤中可溶有机质后,煤样对甲烷吸附能力降低了,说明煤中可溶有机质可以影响煤对甲烷的吸附。而临涣7煤与祁南3煤两者的减少幅度差别很大,这是因为两种煤样中被四氢呋喃溶解的

有机小分子成分不同导致的。

2.2 孔隙结构测试

用BET法和BJH法获得煤样的比表面积、孔体积、平均孔径,见表2。

表2 煤样的孔体积和比表面积

Table 2 Pore volume and specific surface area of coal

Coal sample	Average pore size d/nm	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Total specific surface $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Specific surface of different holes $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		
				millipore	ostiole	mesopore
Linhuang raw coal	5.4	0.003 9	14.0	11.1	2.6	0.37
	residual coal	5.3	0.005 1	22.8	14.8	4.3
Qinan raw coal	8.0	0.006 5	2.4	2.1	0.2	0.06
	residual coal	7.8	0.007 1	3.1	2.6	0.4

由表2可知,四氢呋喃溶解煤后,总孔体积和比表面积均有不同程度的增加,说明煤中有机小分子被溶解后,一定程度上起到了“扩孔、增孔”的作用,改变其孔隙结构和孔径分布,进而增大比表面积和总孔体积,这与前人研究结论一致^[6,7]。而平均孔

径均减少,说明煤样抽提主要是有机溶剂溶解了部分游离或镶嵌于煤高分子主体结构中的一些轻质组分,从而增加了微孔的数量。

图3为临涣7煤和祁南3煤不同孔径孔体积分布图,图4为各煤样累计 N_2 吸附量与孔径的关系图。

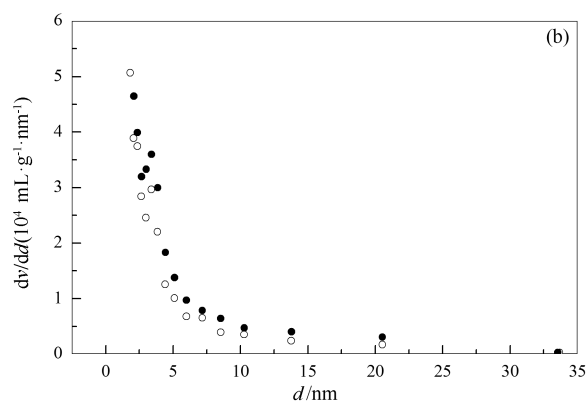
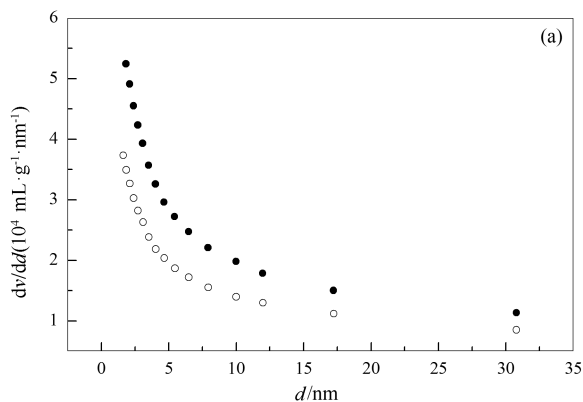


图3 各煤样的孔体积分布图

Figure 3 Distribution map of coal samples pore volume
(a): coal seam 7#(Linhuang); (b): coal seam 3#(Qinan)

○: raw coal; ●: residual coal

由图3和图4可知,煤样的孔隙主要集中在孔径1.7~5.0 nm,四氢呋喃抽提后,孔径在1.7~5 nm孔的数量有不同程度的增加,临涣7煤的孔数增加较为明显;而 N_2 的累计吸附量也主要集中在孔径为1.7~5.0 nm孔,表明孔径在1.7~5.0 nm的孔对煤吸附气体能力的影响较大,而溶剂抽提在此孔径范围内对孔径分布影响也较大,因而分析认为,煤中可溶有机质对煤的孔隙结构和吸附特性有重要影响。

2.3 抽提前后煤体吸附甲烷量

原煤对甲烷的吸附存在于固相-气相、固相-液

相、液相-气相等体系中,而抽提残煤的甲烷吸附以固相-气相体系为主,因此,煤中可溶有机质对煤体甲烷吸附影响较为复杂,主要影响机制分析如下:

从抽提产物吸附性能来看,采用GC/MS测试得出,抽提产物以芳烃化合物和苯系含氧化合物为主,包含了大量的甲基、羟基、羰基、醚基等活性基团,其中,羟基、羧基等表面官能团能够成为吸附质的吸附位,发生电荷转移型吸附,有时还发生化学反应,造成抽提残煤吸附甲烷性能降低;从抽提产物溶解性能来看,煤岩可溶有机质中含有大量正构烷烃,有丰富的姥鲛烷和藿烷系列化合物和含氧官能团存

在^[8],作者选择了几种主要含氧官能团进行了甲烷溶解实验,发现十二烷基硫酸钠、聚乙烯醇、聚丙烯二醇(PPG400)等对甲烷的溶解能力较高,是纯水的几十倍,且大量研究表明^[9],有机质的存在使溶液的甲烷溶解度明显增大,因此,研究表明,煤中可溶有

机质可溶解部分甲烷;从煤孔隙结构来看,可溶有机质在原煤中占据了一定数量的微孔空间,使甲烷与煤体接触面积减少、吸附空间体积降低,从而使甲烷吸附量减小。

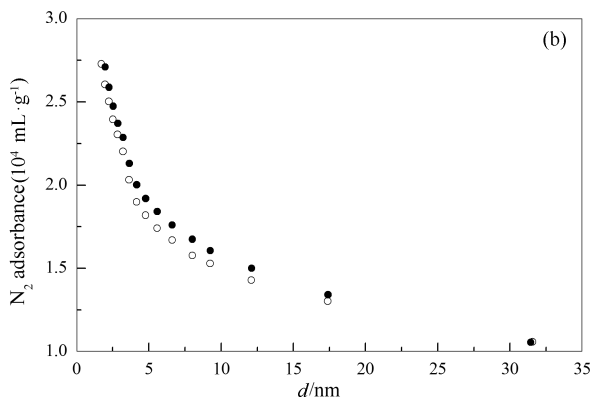
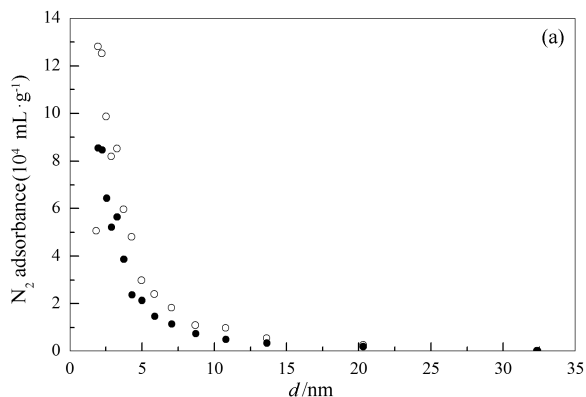


图4 各煤样累计 N_2 吸附量与孔径的关系图

Figure 4 Relation of N_2 adsorbance and pore diameter

(a): coal seam 7#(Linhuan); (b): coal seam 3#(Qinan)

○: raw coal; ●: residual coal

虽然可溶有机质的抽提会使煤体比表面积增加、促进吸附,但活性基团的减少造成煤体吸附能力降低、可溶有机质溶解甲烷能力消除,致使抽提残煤较原煤吸附甲烷量要低,最终可得出可溶有机质的存在对煤体甲烷吸附溶解有一定的促进作用。

2.4 煤中可溶有机质吸附溶解甲烷量

煤对甲烷吸附量的主要控制因素有煤体孔隙结构、粒径、煤岩成分、水分、温度及压力等,而本实验吸附量测试所用的原煤和残煤为同一煤样,且测试条件(温度、压力等)相同,因此,可以认定造成抽提前后原煤和残煤的甲烷吸附量不同的原因主要为煤中可溶有机质吸附溶解甲烷和煤样孔隙结构变化。

为了分析煤中可溶有机质吸附溶解甲烷特性,需研究煤体孔隙结构对甲烷吸附的影响机制。大量研究表明^[10,11],煤对甲烷的吸附能力与总孔体积、总孔比表面积、微孔比表面积呈正比相关,具有线性关系。下面以总孔体积和微孔比表面积抽提前后的差异来分析煤中可溶有机质对甲烷吸附特性的影响。

根据 Dubinin-Astakhov 最优化体积填充模型可知^[12],

$$V = V_0 \exp \left[-D \ln^n \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \quad (1)$$

式中, V 为吸附量, cm^3/g ; p 为气体压力, MPa ; p_0 为饱和蒸气压, MPa ; n 为与温度和煤孔隙分布有

关的模型参数; V_0 为煤总孔体积, cm^3/g 。

分析原煤和残煤甲烷吸附量时,由于实验条件相同,可令 $c = \exp \left[-D \ln^n \left(\frac{p_0}{p} \right) \right]$ 。

因此,一定压力下,原煤甲烷吸附量为:

$$V_{\text{原}} = cV_{0\text{原}} + V_{\text{可}} \quad (2)$$

式中, $V_{\text{原}}$ 为原煤甲烷吸附量, cm^3/g ; $V_{0\text{原}}$ 为原煤总孔体积, cm^3/g ; $V_{\text{可}}$ 为煤中可溶有机质吸附溶解甲烷量, cm^3/g 。

抽提后残煤甲烷吸附量为:

$$V_{\text{残}} = cV_{0\text{残}} \quad (3)$$

式中, $V_{\text{残}}$ 为残煤甲烷吸附量, cm^3/g ; $V_{0\text{残}}$ 为抽提后残煤总孔体积, cm^3/g 。

由式(2)、式(3)可得:

$$V_{\text{可}} = V_{\text{原}} - \frac{V_{0\text{原}} \cdot V_{\text{残}}}{V_{0\text{残}}} \quad (4)$$

将原煤和残煤甲烷吸附量和孔隙容积代入式(4)即可得出煤中可溶有机质吸附溶解甲烷量。

另外,相关研究表明,微孔比表面积是影响甲烷吸附的重要参数,吸附量与其呈线性正比相关,因此,在吸附条件一定时,原煤甲烷吸附量为:

$$V_{\text{原}} = dA_{0\text{原}} + V_{\text{可}} \quad (5)$$

式中, $V_{\text{原}}$ 为原煤甲烷吸附量, cm^3/g ; $A_{0\text{原}}$ 为抽提前残煤微孔比表面积, m^2/g ; $V_{\text{可}}$ 为煤中可溶有机

质吸附溶解甲烷量, cm^3/g ; d 为吸附比例系数。

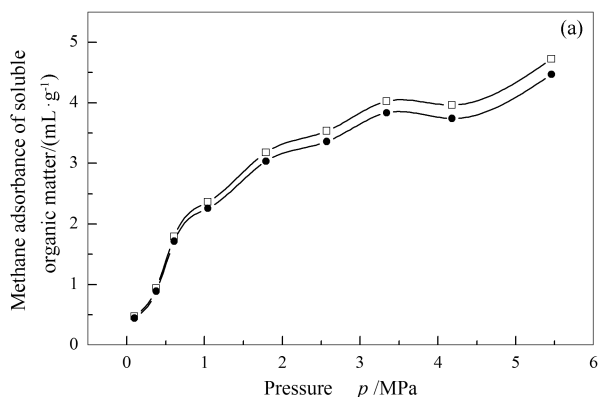
抽提后残煤甲烷吸附量为:

$$V_{\text{残}} = dA_{0\text{残}} \quad (6)$$

式中, $V_{\text{残}}$ 为残煤甲烷吸附量, cm^3/g ; $V_{0\text{残}}$ 为抽提后残煤微孔比表面积, m^2/g ;

由式(5)、式(6)可得:

$$V_{\text{可}} = V_{\text{原}} - \frac{A_{0\text{原}} \cdot V_{\text{残}}}{A_{0\text{残}}} \quad (7)$$



将原煤和残煤甲烷吸附量和微孔比表面积代入式(7)即可得出煤中可溶有机质吸附溶解甲烷量。

根据原煤和残煤的微孔比表面积和总孔体积的变化,得到临涣7煤与祁南3煤可溶有机质吸附溶解甲烷量,计算结果见图5。

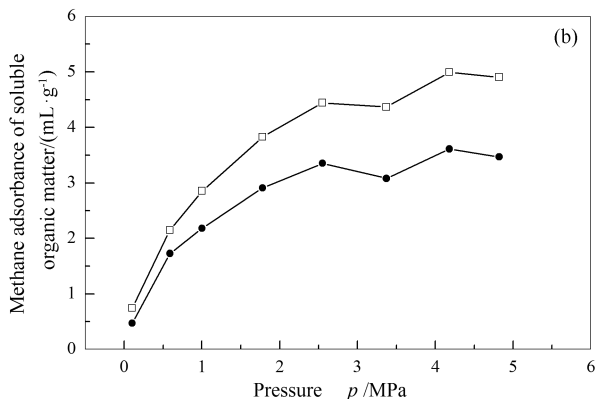


图5 各煤样可溶有机质吸附溶解甲烷量与压力的关系图

Figure 5 Relation on methane adsorbance and pressure of soluble organic matter

(a): coal seam 7#(Linhuan); (b): coal seam 3#(Qinan)

□: base on micropore specific area; ●: base on total pore volume

由图5可知,两煤样中可溶有机质吸附溶解甲烷量均随压力的升高而增大,按微孔比表面积和总孔体积变化计算的结果相差不大,以微孔比表面积变化计算结果为例,压力为0.1~5.0 MPa时,两煤样中可溶有机质吸附溶解的甲烷量分别为0.45~4.22 mL/g、0.69~4.99 mL/g,最大吸附量分别占到原煤最大吸附量的30%、38%,说明可溶有机质对甲烷吸附特性的影响比较显著。出现这种规律的原因是煤中富含可溶于有机溶剂的有机质,这些物质均对 CH_4 具有溶解性能,甲烷分子在压力的作用下可填充于可溶有机质分子间隙之中^[13],因此,压力越大溶解量越大。

3 结论

四氢呋喃抽提后,临涣7煤和祁南3煤的甲烷

吸附量下降,煤中可溶有机质可以提高煤对甲烷的吸附能力。孔径在1.7~5.0 nm的孔对煤的吸附气体能力影响较大,抽提后,煤样的比表面积和总孔体积增加,平均孔径减小,孔径在1.7~5.0 nm的孔数量均有所增加。

理论测算了煤中可溶有机质吸附溶解甲烷量。两种煤样中的可溶有机质溶解甲烷均随压力的升高而增大,压力为0.1~5.0 MPa时,两煤样中可溶有机质吸附溶解的甲烷量分别为0.45~4.22 mL/g、0.69~4.99 mL/g,最大吸附量分别占到原煤最大吸附量的30%、38%。

煤中可溶有机质不仅占据煤的部分孔隙,影响煤的孔隙结构特征,而且可以溶解部分甲烷,同时甲烷分子在压力作用填充有机分子间隙中,这对充分认识煤中甲烷赋存形态有重要意义。

参考文献

- [1] MARZECA. Towards an understanding of the coal structure: A review[J]. Fuel Process Technol, 2002, 77-78: 25-32.
- [2] KRZEISNKAM. Coal structure studied by means of molecule acoustics methods[J]. Fuel Process Technol, 2002, 77-78: 33-43.
- [3] RUSIANOVA N D, MAKSIMOVA N E, Jdanov V S. Structure and reactivity of coals[J]. Fuel, 1990, 69(1): 1448-1453.
- [4] CHEN C, IINO M. Insight into the aggregation of coal derived material insolvent-an observation by size exclusion chromatography[J]. Fuel, 2001, 80(7): 929-936.
- [5] 程远平. 煤矿瓦斯防治理论与工程应用[M]. 徐州:中国矿业大学出版社, 2010.
(CHENG Yuan-ping. Theories and engineering applications on coal mine gas control[M]. Xuzhou:China University of Mining and Technology Press, 2010.)

- [6] 王飞, 张代钧, 李小鹏, 杨明莉. 煤及其溶剂萃取产物的氮气吸附行为[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(5): 395-399.
(WANG Fei, ZHANG Dai-jun, LI Xiao-peng, YANG Ming-li. Adsorption behaviors for nitrogen by coal, its extractions and residues[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, **31**(5): 395-399.)
- [7] 张代钧, 王飞, 李小鹏, 鲜学福. 溶剂萃取对烟煤孔隙结构和粒度的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(1): 18-22.
(ZHANG Dai-jun, WANG Fei, LI Xiao-peng, XIAN Xue-fu. Effect of solvent extraction on pore character and granularity of bituminous coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(1): 18-22.)
- [8] 刘全有, 刘文汇. 利用煤岩可溶有机质生物标志化合物探讨塔里木盆地侏罗系沉积环境[J]. 世界地质, 2007, **26**(2): 152-157.
(LIU Quan-you, LIU Wen-hui. Discussion of Jurassic coal-forming environments using fossil biomarkers in soluble organic matters from Tarim Basin[J]. Global Geology, 2007, **26**(2): 152-157.)
- [9] 傅雪海, 秦勇, 杨永国, 彭金宁, 韩训晓. 甲烷在煤层水中溶解度的实验研究[J]. 天然气地球科学, 2004, **15**(4): 345-348.
(FU Xue-hai, QIN Yong, YANG Yong-guo, PENG Jin-yu, HAN Xun-xiao. Experimental study of the solubility of methane in coalbed water [J]. Natural Gas Geoscience, 2004, **15**(4): 345-348.)
- [10] 钟玲文, 郑玉柱, 员争荣, 雷崇利, 张慧. 煤在温度和压力综合影响下的吸附性能及气含量预测[J]. 煤炭学报, 2002, **27**(6): 581-584.
(ZHONG Ling-wen, ZHENG Yu-zhu, YUAN Zheng-rong, LEI Chong-li, ZHANG Hui. The adsorbing capability of coal under influence of temperature and pressure and predicted of content quantity of coal bed gas[J]. Journal of China Coal Society, 2002, **27**(6): 581-584.)
- [11] 钟玲文, 郑玉柱, 员争荣, 雷崇利. 煤的比表面积、孔体积及其对煤吸附能力的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2002, **30**(3): 26-29.
(ZHONG Ling-wen, ZHENG Yu-zhu, YUAN Zheng-rong, LEI Chong-li. Influence of specific pore area and pore volume of coal on adsorption capacity[J]. Coal Geology & Exploration, 2002, **30**(3): 26-29.)
- [12] 于洪观, 范维唐, 孙茂远, 叶建平. 煤中甲烷等温吸附模型的研究[J]. 煤炭学报, 2004, **29**(4): 463-467.
(YU Hong-guan, FAN Wei-tang, SUN Mao-yuan, YE Jian-ping. Study on fitting models for methane isotherms adsorption of coals[J]. Journal of China Coal Society, 2004, **29**(4): 463-467.)
- [13] 范泓澈, 黄志龙, 袁剑, 高岗, 童传新, 冯冲. 高温高压条件下甲烷和二氧化碳溶解度试验[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2011, **35**(2): 6-11.
(FAN Hong-che, HUANG Zhi-long, YUAN Jian, GAO Gang, TONG Chuan-xin, FENG Chong. Experiment on solubility of CH₄ and CO₂ at high temperature and high pressure[J]. Journal of China University of Petroleum, 2011, **35**(2): 6-11.)