

文章编号:1001-1986(2004)03-0024-03

煤层气—固界面作用与吸附模型

邓英尔^{1,2}, 马宝岐³, 刘慈群⁴

(1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610059;
 2. 四川大学 水利水电学院, 四川 成都 610064; 3. 西安石油大学油田化学研究所,
 陕西 西安 710065; 4. 中国科学院 渗流流体力学研究所, 河北 廊坊 065007)

摘要:按照毛细管模型与单分子层作用模型,推导了煤层气—固界面作用与煤层渗透性的关系;根据煤层气吸附实验资料,运用非线性回归方法,分别按 Langmuir 吸附理论和 BET 吸附理论计算了煤层气吸附规律。实例分析表明:煤层气—固界面作用的强弱与煤层介质的渗透率平方根或煤层介质的孔径大小成反比,它揭示了低渗透煤层气解吸困难、开采难度较大的机理;BET 吸附模型比 Langmuir 吸附模型能更好地描述煤层气的吸附规律。研究结果为煤层气开发工程提供了科学依据。

关键词:煤层气;吸附;模型;解吸;机理;非线性回归

中图分类号:P618.11 文献标识码:A

1 引言

煤层气既是煤矿生产的重大灾害隐患,又是一种非常洁净的新型能源。煤层气渗流机理研究是科学开发煤层气资源所要解决的基础问题^[1~5]。

煤层气从煤层流向井筒需要经历解吸、扩散、渗流 3 个过程。只有降低地层压力,煤层气解吸后,才能扩散、渗流到井筒。故煤层气—固界面作用在煤层气渗流机理研究中具有重要作用。我国的低渗透煤层气资源相当丰富。众所周知,在相同的压力梯度下,煤层气在低渗透煤层中的渗流速度远低于较高渗透率煤层。所以,本文基于毛细管模型和单分子层作用模型,推导煤层气—固界面作用与煤层介质的渗透性的关系,探讨煤层气—固界面作用对低渗透煤层介质与较高渗透率煤层介质渗流影响的差别,以初步揭示低渗透煤层气渗流机理。此外,本文根据煤层气吸附实验资料,运用非线性回归方法,分别按 Langmuir 和 BET 吸附理论计算与分析,比较用 BET 吸附模型和 Langmuir 吸附模型描述煤层气的吸附规律所产生的误差的大小。

2 煤层气—固界面作用及其与煤层渗透性的关系

2.1 煤层气—固界面作用

煤层气吸附作用是一种重要的界面物理化学现象^[6~8]。煤层气吸附发生在两相界面上,并且界面分子间的作用力不同于界面内分子间的作用力。相

界面上流体的分子密度高于其主体相密度。煤层气—固界面上的吸附属于物理吸附,分子间的结合力为范德华力。吸附剂的表面是吸附相赖以存在的场所。对于确定的吸附剂,表面官能团的种类及其分布与表面曲率的大小决定了表面势能。对于煤层气吸附最重要的参数是表面吸附势能。煤层固体表面的吸附势决定了吸附作用力的大小,因此影响煤层气吸附量。对于煤层气吸附而言,单位质量煤层的表面积大,吸附的煤层气量才可能多。煤层吸附剂的表面积由颗粒的外表面积和颗粒中孔隙的内表面积组成。煤层的外表面积与内表面积相比可以忽略。因此,煤层比表面积取决于孔径的大小与分布。

值得注意的是:煤层气—固界面分子力的作用强弱或影响的大小与煤层介质渗透性是密切相关的。为了探讨煤层气—固界面分子作用与煤层介质渗透性的关系,需要建立简化模型。可采取用数学处理的理论模型来表示煤层介质,以建立其不同性质间的相互关系。非常遗憾的是,由于煤层介质的孔隙结构和形状及大小各种各样,要想从数学的角度建立起精确的孔隙模型是困难的。并且,煤层气吸附是多分子层的,使得从数学上得出煤层气—固界面作用与煤层渗透性的关系变得更加复杂。但是,考虑到分子间的相互作用力随分子间距离的增大而迅速减小的特点,采用最简单的毛细管模型和单多分子层吸附简化模型,还是可以获得煤层气—固界面作用与煤层渗透性的定性或半定量的关系。

收稿日期:2003-11-05

基金项目:国家 973 项目(编号:2002CB211700);国家自然科学基金项目(面上项目,编号:40202036)

作者简介:邓英尔(1967—),男,汉族,湖南邵阳人,博士,四川大学教授,从事渗流力学、环境岩土工程等方面研究。

2.2 毛细管模型

2.2.1 等径直毛细管模型

假设煤层介质是由一束笔直的平行的同一直径的毛细管所构成的。

2.2.2 不等径直毛细管模型

由于煤层介质的基本特性之一是孔隙结构复杂,其孔道大小形状和连通形式多种多样。尤其是低渗透介质,其非均质性严重。因此,假设煤层介质是由不等径的直毛细管所组成的。

2.3 单分子层作用模型

虽然每一个煤层气相分子都处于其周围大量分子的包围之中,所有其他分子都对它有作用,但是由于分子间的相互作用力随分子间距离的增大而迅速减小,因此,本文在近似计算气一固界面分子力作用时,只考虑靠得最近的分子的作用。

2.4 煤层气一固界面作用与渗透性的关系

2.4.1 等径直毛细管模型

利用上述简化模型,得煤层介质中单根毛细管气相表面分子数为: $N_f = \frac{3R_m L}{R_f^2}$, (1)

式中 L 为煤层介质的长度; R_m 为毛细管半径; R_f 为气体分子半径; N_f 为单根毛细管中的气相表面分子数。所以整个煤层介质中所有毛细管中的气相表面分子总数为: $\sum N_f = \frac{3\phi R_x^2 L}{R_f^2 R_x}$, (2)

式中 R 为煤层介质的截面圆半径; ϕ 为煤层介质的孔隙度; R_x 为煤层介质的孔隙半径; N_f 为单根毛细管中的气相表面分子数。由等效渗流模型得煤层介质的渗透率与孔隙度及孔隙半径的关系式为:

$$K = \frac{\phi R_x^2}{8}, \quad (3)$$

式中 K 为煤层介质的渗透率。又由于孔隙度的变化幅度很小,所以整个煤层介质中所有毛细管中的气相表面分子总数与煤层介质的渗透率及孔隙半径的关系为: $\sum N_f \propto \frac{1}{K^{1/2}} \propto \frac{1}{R_x}$ 。 (4)

考虑到在一般情况下,范德华分子力以色散力为主,则煤层气一固界面分子力势与煤层介质的渗透率及孔隙半径的关系为: $E_{sg} \propto \frac{1}{K^{1/2}} \propto \frac{1}{R_x}$ 。 (5)

2.4.2 不等径直毛细管模型

按照上述方法,同样可得整个煤层介质中所有毛细管中的气相表面分子总数为

$$\sum N_f = \frac{3L}{R_f^2} \sum_{i=1}^N N_{mi} R_{mi}, \quad (6)$$

式中 N_f 为单根毛细管中的气相表面分子数。下标 i 表示第 i 根毛管。上式应满足:

$$\sum_{i=1}^N N_{mi} R_{mi}^2 = \phi R^2, \quad \sum_{i=1}^N N_{mi} R_{mi}^4 = 8KR^2. \quad (7)$$

同理可得煤层气一固界面分子力势与气相表面分子总数的关系为: $E_{sg} \propto \frac{1}{K^{1/2}} \sum_{i=1}^N N_{mi} R_{mi}$, (8)

为了直观起见,不妨取 $N = 2$, $R_{m1} = 10R_{m2}$, $N_{m1} = N_{m2}$, 则得煤层气一固界面分子力势与煤层介质的渗透率及孔隙半径的关系为:

$$E_{sg} \propto \frac{1}{K^{1/2}} \propto \frac{1}{R_x}. \quad (9)$$

(5)式或(9)式均表明,煤层气一固界面作用的强弱与煤层介质的渗透率平方根成反比,与煤层介质的孔径大小成反比,亦即煤层气一固界面分子作用随煤层介质的渗透率或孔隙半径的增大而单调递减。因此,当煤层介质的渗透率或孔隙半径减小到某个值以后,煤层气一固界面分子作用变成较大的值,其影响不可忽略;反之,当煤层介质的渗透率或孔隙半径增大到某个值以后,煤层气一固界面分子作用变成较小的值,其影响可以忽略。上述结果同时表明了致密低渗透煤层比高渗透煤层气解吸困难。这也是中国致密低渗透煤层气开采难度大的原因之一。

3 煤层气吸附理论模型及求解方法

3.1 煤层气吸附理论模型

3.1.1 单分子层吸附理论

Langmuir 单分子层吸附模型如下:

$$V = V_\infty \frac{bp}{1+bp}, \quad (10)$$

式中 V 、 V_∞ 分别为单位固体表面上吸附气体的体积、饱和吸附气体的体积; p 为压力; b 为吸附系数。

3.1.2 多分子层吸附理论

BET 多分子层吸附模型如下:

$$V = V_m \frac{Cp}{(p^0 - p)(1 + (C-1)p/p^0)}, \quad (11)$$

式中 V_m 为 1kg 吸附剂的表面上,形成单分子吸附层时,所吸附的气体在标准状况下的体积; C 为吸附常数; p^0 为实验温度下被吸附气体的饱和蒸气压。

3.2 求解方法

根据实验资料进行数理分析时,通常已知吸附量 V_j 与压力 p_j 的数据序列,其中下标 $j=1, 2, \dots, m$ 为已知实验数据的点数。显然,只要求得吸附理论模型中的参数 就可计算吸附量与压力的关系了。为了科学地考察吸附理论模型计算的精确性,可运用非线性回归分析方法进行评价。非线性回归分析

方法如下:在评价模型的精确度时,如果模型选择正确,则以实测数据关系曲线和模型计算曲线拟合效果最好所得到结果的精确度最高。用数学语言进行描述,亦即模型计算值与实测值的残差平方和最小。

本文讨论单参数吸附模型(即 Langmuir 吸附模型)与两参数吸附模型(即 BET 吸附模型)情形,记 \vec{a} 为待求参数向量。令目标函数 E 为:

$$E = \sum_{i=1}^N (V_i - V(\vec{a}, p_i))^2, \quad (12)$$

则要求解的问题可归结为:求 \vec{a} 使 E 取最小值。从而 $\frac{\partial E}{\partial \vec{a}} = 0$ 。 (13)

对目标函数做泰勒展开(取至二阶项),则变成

$$E^* = E|_{\vec{a}^0} + \Delta \vec{a} \cdot \vec{g} + \frac{1}{2} \Delta \vec{a}^T H \Delta \vec{a}, \quad (14)$$

式中 $\Delta \vec{a} = \vec{a} - \vec{a}^0$,

$$\vec{g} = \left\{ \frac{\partial E}{\partial a_j} \Big|_{\vec{a}^0} \right\}, \quad H = \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial a_k \partial a_j} \Big|_{\vec{a}^0} \right\}.$$

式中 上标 0 表示初始值,于是: $\frac{\partial E}{\partial \Delta \vec{a}} = 0$ 。 (15)

最后得线化方程组 $H \Delta \vec{a} = -\vec{g}$, (16)

解上述方程组,即可获得模型的解。

4 实例分析

文献[3~5]介绍了大量吸附实验结果,本文用其中 8 次实验结果,运用非线性回归方法,按 BET 吸附理论进行计算的理论曲线与实验曲线比较如图 1 所示。分别按 Langmuir 和 BET 吸附理论进行计算所产生的残差的大小,如表 1 所示。

5 结论

a. 煤层气一固界面作用的强弱与煤层介质的渗透率平方根成反比,与煤层介质的孔径大小成反比。因此,煤层气一固界面作用对于致密低渗透率煤层介质中煤层气渗流的影响,比对中高渗透率煤层中煤层气渗流的影响要大得多。

b. 总体看来,BET 吸附模型比 Langmuir 吸附模型能更好地描述煤层气的吸附规律。

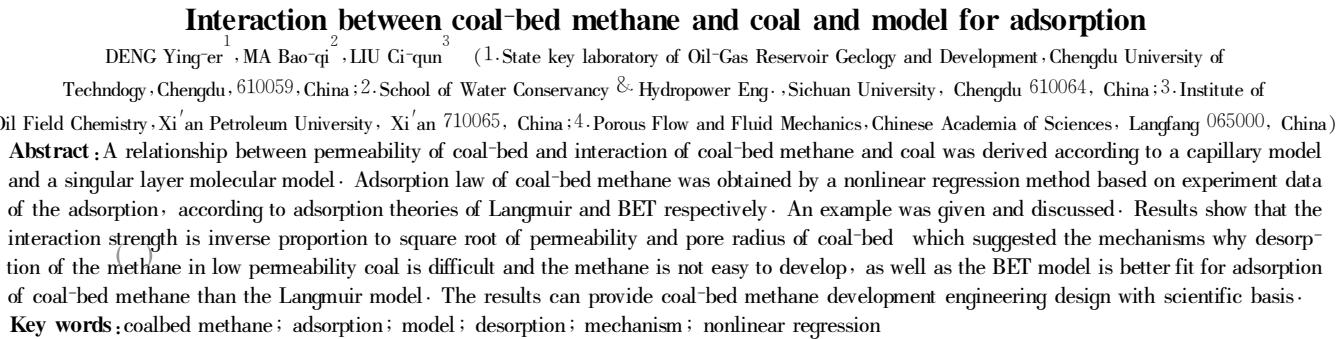


图 1 实验与吸附理论曲线

表 1 煤层气吸附实验与理论结果的残差

实验序号	运用不同吸附模型的残差		建议选用的吸附模型
	Langmuir	BET	
1	0.235 44	0.083 78	BET
2	0.120 9	0.046 393	BET
3	0.005 3	0.005 1	二者选一
4	0.363 8	0.367 1	二者选一
5	0.319 2	0.318 9	二者选一
6	0.351 4	0.173 7	BET
7	0.275 5	0.277 9	二者选一
8	0.252 7	0.256 0	二者选一

在研究过程中,得到了地球化学专家贝丰教授给予的大力支持与指导,在此谨致衷心谢意。

参考文献

- [1] 郭尚平,张盛宗,桓冠仁等. 渗流研究和应用的一些动态[A]. 渗流所·渗流力学进展[A]. 北京:石油工业出版社,1996;1—12.
- [2] Gray I. Reservoir engineering in coal seams: Part I — The physical process of gas storage and movement in coal seams[A]. SPE Reservoir Engineering[C], Feb. 1987; 28—34.
- [3] 钱凯,赵庆波,汪泽成等. 煤层甲烷气勘探开发理论与实验测试技术[M]. 北京:石油工业出版社,1996; 8—13.
- [4] 苏现波,陈江峰,孙俊民等. 煤层气地质学与勘探开发[M]. 北京:石油工业出版社,1996; 47—50.
- [5] 赵庆波. 煤层气地质与勘探技术[M]. 北京:石油工业出版社,1999; 61—65.
- [6] A·E·薛定谔著,王鸿勋译. 多孔介质中的渗流物理[M]. 北京:石油工业出版社,1982; 56—61.
- [7] 沈平平. 油层物理实验技术[M]. 北京:石油工业出版社,1995; 89—90.
- [8] 蒋子铎. 胶体与界面化学原理及应用[M]. 湖北科学技术出版社,1994; 1—6.

Interaction between coal-bed methane and coal and model for adsorption
 DENG Ying'er¹, MA Bao-qing², LIU Ci-qun³ (1. State key laboratory of Oil-Gas Reservoir Geology and Development, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China; 2. School of Water Conservancy & Hydropower Eng., Sichuan University, Chengdu 610064, China; 3. Institute of Oil Field Chemistry, Xi'an Petroleum University, Xi'an 710065, China; 4. Porous Flow and Fluid Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Langfang 065000, China)
Abstract: A relationship between permeability of coal-bed and interaction of coal-bed methane and coal was derived according to a capillary model and a singular layer molecular model. Adsorption law of coal-bed methane was obtained by a nonlinear regression method based on experiment data of the adsorption, according to adsorption theories of Langmuir and BET respectively. An example was given and discussed. Results show that the interaction strength is inverse proportion to square root of permeability and pore radius of coal-bed which suggested the mechanisms why desorption of the methane in low permeability coal is difficult and the methane is not easy to develop, as well as the BET model is better fit for adsorption of coal-bed methane than the Langmuir model. The results can provide coal-bed methane development engineering design with scientific basis.
Key words: coalbed methane; adsorption; model; desorption; mechanism; nonlinear regression