

# 酸化作用前后煤样吸附甲烷特性研究

蒋长宝<sup>1</sup>,林骏<sup>1</sup>,王亮<sup>2</sup>,刘超生<sup>3</sup>

(1.重庆大学 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室,重庆 400030;2.中国矿业大学 煤矿瓦斯与火灾防治教育部重点实验室,江苏 徐州 221116;

3.中国煤炭科工集团重庆设计研究院有限公司,重庆 400016)

**摘要:**为了研究酸化前后煤样的吸附特性,以宜宾白胶煤矿煤为研究对象,通过研磨筛选部分煤粒进行酸化脱灰处理,对煤孔隙进行了表征,并进行了等温吸附试验,探究储层温度下甲烷吸附特性。试验结果表明:酸化脱灰后,煤样比表面积、孔体积增加;由于酸化处理,使得煤样内部的矿物或杂质被移除,孔径增大,孔的面积以及孔的数量增多,等温吸附试验中,酸化处理煤样YB<sub>2</sub>的平衡时吸附量明显大于没有经过处理的YB<sub>1</sub>煤样;运用吸附势理论探究得到在一定的储层温度下孔隙结构的改变对煤吸附瓦斯有较大的影响。

**关键词:**煤粒;酸化;吸附等温曲线;脱灰;吸附势理论

**中图分类号:**TD712      **文献标志码:**A      **文章编号:**0253-2336(2018)09-0163-07



## Study on methane adsorption characteristics of coal samples before and after acidification

JIANG Changbao<sup>1</sup>, LIN Jun<sup>1</sup>, WANG Liang<sup>2</sup>, LIU Chaosheng<sup>3</sup>

(1. State Key Lab of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. MOE Key Lab of Mine Gas and Fire Disaster Prevention and Control, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

3. Chongqing Engineering Company Limited, China Coal Technology and Engineering Group, Chongqing 400016, China)

**Abstract:** In order to study the adsorption features of the coal sample before and after the acidification, the coal of Yibin Baijiao Mine was taken as the main study object, an acidification and deashing treatment were conducted on the partial coal particles from the grinding and screening and the coal pores was characterized. The methane adsorption features under the reservoir temperature was explored by isotherm adsorption test. The test results showed that after the acidification and deashing conducted, the specific surface area and the pore volume of the sample were increased. Due to the acidification treatment, the minerals or impurities within the coal samples would be removed, the pore diameter could be increased and the pore area and pore number could be increased. In the isotherm adsorption test, the balance adsorption volume of the coal sample YB<sub>2</sub> with the acidification treatment would be obviously higher than the coal sample YB<sub>1</sub> with no acidification treatment. The adsorption potential theory was applied to explore the pore structure variation under a certain reservoir temperature highly affected to the coal adsorption gas.

**Key words:**coal particles; acidification; adsorption isothermal curve; deashing; theory of adsorption potential

## 0 引言

煤储层中的气体大多以吸附状态存在于煤的孔隙之中;煤层吸附性能好坏直接影响煤层气开采效率。有学者针对煤孔径分布特征,孔隙类型等因素与吸附能力关系开展了相关研究。通过多个采区煤炭的工业

分析和吸附常数试验数据进行分析,郑吉玉等<sup>[1]</sup>得出了在煤的瓦斯吸附影响因素中,煤的工业参数是重要的影响因素之一。张文静等<sup>[2]</sup>通过对不同变质变形煤储层研究,发现变形程度和机制对煤层气的吸附/解吸影响较大。解吸曲线往往迟缓于吸附曲线,在Anderson R B 和 Dawson P T<sup>[3]</sup>的试验结果中可得到这

收稿日期:2018-04-06;责任编辑:王晓珍 DOI:10.13199/j.cnki.est.2018.09.026

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51674048);重庆市科技计划资助项目(cstc2015jcyJA90009)

作者简介:蒋长宝(1982—),男,江苏兴化人,副教授,博士生导师,博士。E-mail:jcb@cqu.edu.cn

引用格式:蒋长宝,林骏,王亮,等.酸化作用前后煤样吸附甲烷特性研究[J].煤炭科学技术,2018,46(9):163-169.

JIANG Changbao, LIN Jun, WANG Liang, et al. Study on methane adsorption characteristics of coal samples before and after acidification [J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 163-169.

一结论。崔永君等<sup>[4]</sup>发现等量吸附热和煤的吸附能力不同可解释煤表面与气体甲烷的相互影响关系。相关研究<sup>[5]</sup>发现岩浆接触变质作用使煤层吸附瓦斯的能力大幅度降低。而岩浆侵入导致煤的吸附瓦斯能力增强。针对煤层内部孔隙结构特征与吸附解吸的影响,乔军伟<sup>[6]</sup>认为,低阶煤的吸附特征能用韦伯函数更好描述,低阶煤的孔隙以大孔和中孔为主,孔隙中多含半封闭孔隙和细瓶颈孔。前人研究表明,煤的孔隙结构是极其复杂的,它与煤比表面积、煤层中孔径大小、分布情况以及煤的显微组分有着密切的关系<sup>[7]</sup>,而这种关系又直接作用影响煤层的吸附情况。研究煤的孔-裂隙系统与发育特征,对探讨煤层气产气原因、产气特点、影响因素都具有很大的理论意义。

大多数的煤层气储层特征表现出低渗、低压、饱和度低等情况<sup>[8-10]</sup>。随着矿井开采深度加深,矿井开采现状更趋于复杂并且伴随着复杂的煤体特征,这些情况都将进一步降低煤层渗透性<sup>[11-13]</sup>。

煤层气的存储、运移受孔-裂隙系统中大量存留的杂质堵塞影响,加之煤层孔隙结构较复杂,不利于煤层气的开采。针对这一情况国内外有学者运用煤层酸化技术来改善煤层孔-裂隙结构,增大煤层透气性等作用。美国酸化工业体现在分段酸化、选择性酸化、两级酸化等<sup>[14]</sup>。MISHRA 等<sup>[15]</sup>提出了岩土中酸液运移规律模型。COLMENARES 等<sup>[16]</sup>以其他模型为基础在空间上提出了计算酸液作用有效距离的计算模型。在张迎新等<sup>[17]</sup>相关研究中发现酸液配比是影响煤层透气性程度较大的因素。文献[18-20]也分析发现盐酸配比不同对煤层酸化产生影响不同。苏现波等<sup>[21]</sup>发现,对焦作地区被方解石充填的煤层采用酸化法处理比压裂增产更优越。运用酸液与孔隙裂隙中的碳酸盐矿物提前接触并提升煤层孔隙裂隙系统的连通性从而达到煤层气增产目的<sup>[22]</sup>。王黎等<sup>[23]</sup>在试验研究中发现酸液的注入不仅降低压裂施工压力,沟通渗流通道,为以后煤层气开发研究也提供有力支持。目前相关酸化技术运用、具体酸化机理并不清楚,煤层酸液体系也未完整建立。酸化作用在增加煤层气产量,煤层渗透率的提高,煤层内孔隙裂隙情况的改善相关方面的报道很少,没有建立适用于煤层的酸液体系。因此,开展煤的酸化研究具有重要意义。综上所述,笔者以试验为基础结合理论分析,以煤粒研究对象,探讨酸化处理后煤孔隙结构和温度变化对煤层吸附甲烷的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验样品准备

该试验煤取自川煤集团白胶煤矿 2461 工作面 C1 煤层,试验前运用 X 射线衍射仪对该矿区的煤样进行矿物成分分析,方解石占 20%,白云石占 6%,高岭土占 4%,非晶质占 70%。

可以看出,除非晶质和高岭土外,该矿区的煤样成分都以碳酸盐矿物为主,碳酸盐矿物中,主要为方解石和白云石,方解石和白云石质量百分数达到了 26%,该煤样很多孔隙-裂隙有可能被方解石、白云石等矿物质及其相关杂质所堵塞(图 1)。

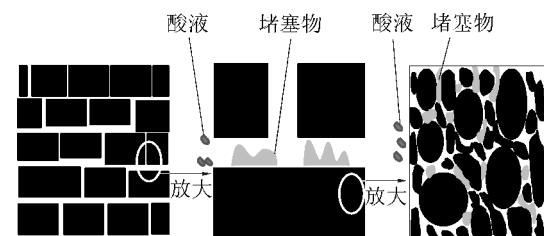


图 1 煤孔隙示意

Fig.1 Coal pore schematic diagram

由于该堵塞物中碳酸盐矿物成分含量较高,试验所用酸为和蒸馏水、自然水一定配比的盐酸混合物。向煤层注酸,主要是酸液能与煤储层内的胶结物以及煤层孔隙裂隙的堵塞物进行溶蚀和溶解。

### 1.2 试验样品处理

将煤样进行切块、破碎,用筛网筛分出 0.4~0.8 mm(20~40 目)的煤样颗粒,把所筛分出的煤样颗粒分为 YB<sub>1</sub>、YB<sub>2</sub> 组,2 组煤样同时在 110 ℃ 真空干燥箱中真空干燥 2 h,并于密封罐中储藏备用。取 YB<sub>2</sub> 煤 200 g,用 250 mL 的玻璃烧杯盛放。运用水浴加热保持 70 ℃,在盐酸条件下处理 5 h,达到对其酸化脱灰目的,为处理均匀,在加热过程中每隔 30 min 进行搅拌。实验室所用的酸为蒸馏水 40%、浓盐酸 45%、15% 自然状态下的水(均为体积分数)配置而成。实验室所用的浓盐酸的质量分数为 20%<sup>[24]</sup>。脱灰结束后,过滤出 YB<sub>2</sub> 煤样并用实验室蒸馏水除去其中残留酸性物,充分洗涤后用 pH 试纸测试至中性,置于 110 ℃ 真空干燥箱干燥。

### 1.3 吸附试验

#### 1.3.1 试验仪器

试验所采用仪器为 IGA-100B 型智能质量吸附

仪,如图2所示,IGA-100B型智能质量吸附仪的天平容量为1 g,压力范围为0~2 MPa,控制精度 $\pm 0.025\%$ ,量程0~200 mg。采用循环水浴加热方式进行等温吸附试验。温度误差0.2 °C以内。IGA-100B型智能质量吸附仪的原理是直接称量、通过质量的改变来获得所测试样品的吸附量。甲烷在特定温度、不同压力下将吸附形成固有的吸附相。试验结果是受样品质量、样品桶质量、吸附甲烷质量、样品桶浮力、吸附相所受的浮力共同作用影响的。

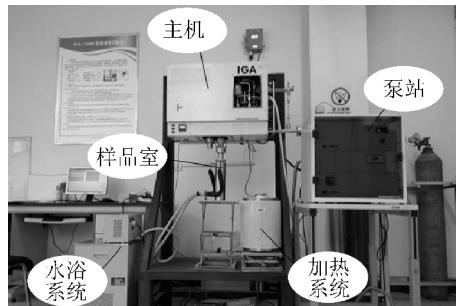


图2 IGA-100B型智能质量吸附仪

Fig.2 Mode IGA-100B intelligent mass adsorption device

### 1.3.2 试验方案与步骤

具体试验方案为,对YB<sub>1</sub>煤样、YB<sub>2</sub>煤样进行筛选,选出0.45 mm(40目)左右的煤粒,而后依次测量25、35、55 °C下的吸附等温曲线。为保证试验准确性,每个温度进行3次重复试验。等温吸附试验步骤主要如下:

1)标定试验。标定试验时不装样品,采用He作为介质,设定温度为50 °C,为得到在不同压力点下天平的读数,在0~2 MPa内选取了7个点作为压力点。

2)样品预处理。用镊子放入一定量的样品于锥形桶中,质量大概在0~1 g,运用加热系统在100 °C的条件下抽真空脱气3 h,完全去除杂质和水分的影响。

3)吸附试验。套入并打开水浴系统,维持试验所需温度。吸附试验所用的甲烷体积分数为99.9%,每个压力平衡点所保持的时间为2 h。在0~2 MPa内选择7个点,并且得到这7个压力点下的吸附数值。充分保证吸附过程中甲烷压力的稳定。

### 1.4 液氮试验

低温液氮吸附法试验采用ASAP-2000比表面积与孔隙度测试仪对试验煤样的孔隙结构进行分析。低温液氮吸附试验基于液氮的吸附-凝聚原理测量到最大孔的孔直径一般能达到100~150 nm,可测量煤中孔径最小到0.6 nm的超微孔。在液氮温

度下,氮气在固体表面的吸附量取决于氮气的相对压力,在液氮温度下进行的低温氮吸附法,不易发生化学吸附。

设P为氮气分压,P<sub>0</sub>为液氮温度下氮气的饱和蒸气压;低温氮吸附法测定材料比表面积的依据来自BET方程,只有在P/P<sub>0</sub>在0.05~0.35时,吸附量与相对压力的关系符合BET方程;当P/P<sub>0</sub>不小于0.40时,由于产生毛细凝聚现象,即氮气开始在微孔中发生凝聚,通过试验分析,孔径分布、孔径大小、孔容等相关数据就能被测出来,低温氮吸附法在测定孔隙方面有广泛的应用前景。

## 2 结果与分析

### 2.1 低温氮气吸附试验

运用ASAP-2000比表面积与孔隙度测试仪器按照BET法可测得YB<sub>1</sub>、YB<sub>2</sub>煤样的孔隙比表面积,运用BJH法可以获得孔径的分布特征。低温氮气的吸附试验可对煤样的孔隙结构进行表征,煤样YB<sub>1</sub>、YB<sub>2</sub>的孔隙结构参数见表1。

表1 YB<sub>1</sub>、YB<sub>2</sub>煤样的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of coal samples YB<sub>1</sub>、YB<sub>2</sub>

样品	平均孔径/nm	孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	比表面积/(cm <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
YB <sub>1</sub>	3.13	0.000 207	0.264 5
YB <sub>2</sub>	4.27	0.002 492	2.107 6

通过表3可以看出,煤样YB<sub>1</sub>的BET比表面积为0.264 5 m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.000 207 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为3.13 nm,YB<sub>2</sub>煤样的比表面积为2.107 6 m<sup>2</sup>/g,孔体积为0.002 492 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为4.27 nm。与煤样YB<sub>1</sub>对比,经试验处理过后的YB<sub>2</sub>煤样比表面积、孔体积,均有非常显著的变化。平均孔径有较大改变,通常将小于10 nm的微孔叫做吸附孔<sup>[25~26]</sup>,平均孔径由原来的3.13 nm增加至4.27 nm,增加了36.4%,表明有更多的吸附孔生成。比表面积和孔体积大幅度地变化,说明YB<sub>1</sub>孔隙-裂隙系统中孔大多处于封闭状态,开放的孔较少。故YB<sub>1</sub>煤样的比表面积非常低,经过处理后的YB<sub>2</sub>煤样的比表面积大幅度增加,表明经过酸化处理后的YB<sub>2</sub>煤样,孔隙-裂隙结构发生变化。原先堵塞在孔内的碳酸根离子的消失和酸液对煤粒内孔隙-裂隙内堵塞物等的溶解和溶蚀作用,使得闭塞孔开放、吸附孔数量增加、孔发育得更加完全。酸化脱灰处理增加了煤样

活性,极大促进了甲烷吸附。煤作为复杂多孔介质,煤孔径分布范围很广。目前,常见孔的主要分类为大孔、中孔、小孔、过渡孔、微孔以及超微孔。对于低温氮吸附法,孔径范围10~100 nm的孔为微孔,小于10 nm为超微孔<sup>[27]</sup>。低温氮试验结果所得孔径分布如图3所示,从图中可以看出,试验煤样测得孔径范围在0~30 nm。YB<sub>1</sub>、YB<sub>2</sub>煤样主要以微孔和超微孔构成。有学者<sup>[15]</sup>认为,这些微孔构成了煤孔隙结构的主体,但从绝对量来讲,无论在哪一个阶段,孔径小于7 nm的孔容始终占据着主要优势。所得孔径分布(图3)也验证了这一点。由图3可知,YB<sub>1</sub>煤样孔径大于10 nm和孔径小于10 nm的孔体积分布相对均匀。YB<sub>2</sub>煤样酸化处理后,孔径小于10 nm的超微孔数量增加,超微孔(孔径小于10 nm)的孔体积相较YB<sub>1</sub>煤样分布变化较大。在孔径10 nm左右,YB<sub>1</sub>煤样孔分布数量高于YB<sub>2</sub>煤样孔的分布数量,可能因为煤本身孔隙-裂隙系统的复杂性,另一方面是因为酸液与孔隙-裂隙系统内堵塞物反应后产生的盐类物质造成堵塞,使该部分孔数量减少。但YB<sub>2</sub>煤样累计的孔体积增量明显高于YB<sub>1</sub>煤样(图4),说明酸化处理后的煤样吸附孔和微孔的数量大幅度增加,酸化脱灰增强了煤样的活化性。

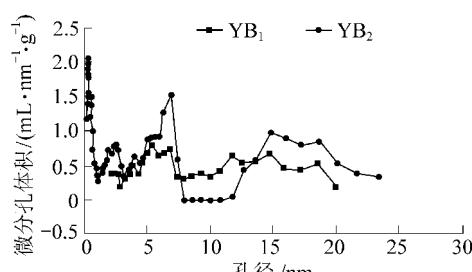


图3 煤样孔径分布

Fig.3 Pore size distribution of coal sample aperture

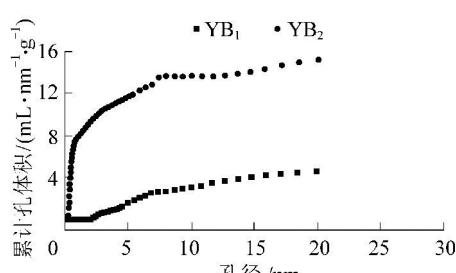


图4 累计孔体积与孔径分布

Fig.4 Cumulative pore volume and pore size distribution

目前酸化技术的使用主要分为2类:①基质酸化。②酸压裂。试验中煤与酸液的反应实际就是基

质酸化,酸液在低于地层破裂压力下注入,与煤孔-裂隙中的堵塞物反应。低温氮气试验表明酸化后的YB<sub>2</sub>煤样产生了更多的微孔甚至超微孔,孔数量的提升,改善了甲烷流通场所、增加了流通面积。酸化技术的使用是有试验理论依据的。

## 2.2 甲烷吸附情况

煤体吸附瓦斯是煤的一种自然属性。图5为YB<sub>1</sub>、YB<sub>2</sub>煤样在25、35、55 °C,0~2 MPa时的等温吸附曲线。煤体的吸附量大小很多时候是受到其自身的孔隙相关物理结构影响的。对煤样进行酸化处理改变煤样的孔隙结构,以探讨酸化前后储层温度不变的情况下孔隙结构改变对煤吸附甲烷的影响。

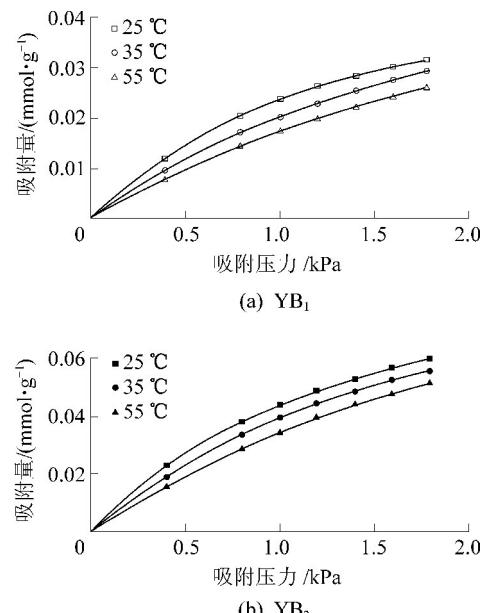


图5 煤样对甲烷的等温吸附曲线

Fig.5 The isothermal adsorption curves of coal on methane

酸化处理后YB<sub>2</sub>煤样微孔发育更加完全,微孔比表面积更大,能储存更多的甲烷,体现在吸附量总体高于YB<sub>1</sub>煤样。2种煤样的等温吸附曲线符合微孔固体介质的I型吸附等温线。

由图5可以了解到,压力和温度都是影响煤样吸附量的重要因素,温度越低,压力越大,煤样甲烷吸附量越大。储层温度一定情况下,气体压力较低阶段,甲烷吸附量随着气体压力增加迅速增加。

随着吸附压力增加,甲烷的吸附量增长趋势变缓,吸附速率降低。温度的提升虽然有利于甲烷在煤层内部孔隙-裂隙系统中扩散,但不利于煤对甲烷的吸附,还会导致吸附能力降低,主要原因是吸附的过程为放热反应。由图5可看出,当温度由25 °C上升至55 °C时,甲烷吸附量减小。增大甲烷吸附量

的最有效方法是在一定情况下,增大气体压力、降低温度。温度和压力的改变都会对甲烷的吸附量产生影响。当气体分子接触煤层时,压力增加,使得甲烷分子撞击煤孔隙裂隙表面的概率增加。甲烷分子撞击的个数、次数和撞击接触面积也增多。

气体分子在煤孔隙表面的稠密度增加,导致吸附量增加。温度的提高,还会为气体分子提供更多动能,使得大量获得动能后的甲烷分子挣脱分子间以及分子与孔隙间势能,发生解吸作用。温度越高,解吸作用越明显,最终导致煤对气体的吸附能力降低。25、35、55 °C下煤样YB<sub>1</sub>、YB<sub>2</sub>的吸附情况如图6所示。

经过酸化脱灰处理后的YB<sub>2</sub>煤样在各个温度下

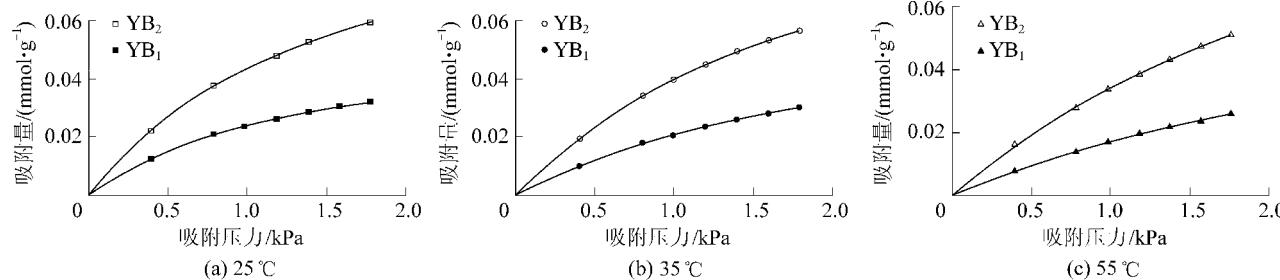


图6 YB<sub>1</sub>、YB<sub>2</sub>在25、35、55 °C下的等温吸附曲线

Fig.6 Adsorption isothermal curves of YB<sub>1</sub>、YB<sub>2</sub> under 25、35、55 °C

表2 Langmuir 吸附等温曲线拟合参数

Table 2 Langmuir adsorption isothermal curve fitting parameters

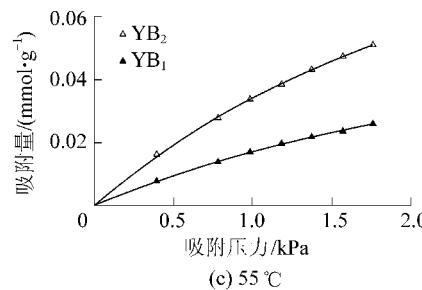
样品	储层温度/°C	b/MPa <sup>-1</sup>	a/(mmol·g <sup>-1</sup> )
YB <sub>1</sub>	25	0.286 36	0.077 33
	35	0.792 98	0.053 35
	55	0.413 52	0.049 43
YB <sub>2</sub>	25	0.652 11	0.144 29
	35	0.497 01	0.119 44
	55	0.310 73	0.110 53

吸附常数a是和煤体比表面积、被吸附气体有关的参数<sup>[28]</sup>,表示当瓦斯压力趋向无穷大时煤的可燃质极限瓦斯吸附量。吸附常数b为吸附量达到朗格缪尔体积一半时所对应的平衡压力的倒数,其值与温度和吸附剂的物理化学性质有关,反映煤内表面气体的吸附能力。

酸化脱灰除去了残余在孔隙中的部分堵塞物,使得孔结构空间增大,打开了闭塞孔,产生新的微孔,增加通道,有利于吸附,YB<sub>2</sub>在25、35、55 °C下对应的饱和吸附量都远大于YB<sub>1</sub>,随着温度的升高饱和吸附量逐渐降低。

实际运用酸压裂技术中,酸压裂煤层达到增透

的甲烷吸附量明显高于YB<sub>1</sub>煤样,这是由于酸化脱灰的处理,YB<sub>2</sub>在原有孔隙存在的情况下,许多闭合孔转变成了开合孔,并且重新产生大量的微孔和超微孔。新产生的微孔为煤吸附甲烷提供了更多的场所,使得煤样的比表面积大量增加。且原先闭塞的孔隙通道被打开,使得接触更加完全。由液氮法所得数据可知,孔径增大,使得通过孔的甲烷分子的数量增多。酸化脱灰处理后的YB<sub>2</sub>煤样,孔隙结构改变,吸附甲烷的能力得到了大幅提高。不同温度下的2个样品都能很好地用Langmuir模型拟合结果,说明了Langmuir方程能很好地描述煤的等温吸附的过程,参数见表2。



目的同时,酸也与煤基质反应,改善煤内孔-裂隙系统,煤层整体性增加,增加气体流通通道。可达到煤层气增产的目的。

### 2.3 吸附势特性曲线

吸附势理论认为固体和气之间的主要吸附作用力为色散力,这一作用力与温度无关。吸附势理论中的吸附空间 $\omega$ 和吸附势 $\varepsilon$ 构成的吸附特性曲线在相同结构体系下的任意温度都是唯一的<sup>[17-18]</sup>。

吸附势理论建立的吸附势与压力的关系为

$$\varepsilon = \int_p^{P_0} \frac{RT}{P} dP = PT \ln \frac{P_0}{P} \quad (1)$$

式中:P为吸附压力,MPa;P<sub>0</sub>为甲烷虚拟的饱和蒸汽压,MPa;R为普适气体常数,8.314 4 J/(mol·K);T为绝对温度,K。

饱和蒸汽压P<sub>0</sub>可由Amankwah提出的经验公式(式2)进行计算:

$$P_0 = P_c \left( \frac{T}{T_c} \right)^k \quad (2)$$

式中:P<sub>c</sub>为甲烷的临界压力,取4.62 MPa;T<sub>c</sub>为甲烷的临界温度,190.6 K;k为与吸附气体有关的系数,取2.7。

在一定的温度、压力下煤中可供甲烷吸附的场

所叫做吸附空间,也叫吸附体积。

吸附体积具体的计算表达式为

$$\omega = \frac{QM}{22400\rho_{ad}} \quad (3)$$

式中: $M$ 为气体的摩尔质量,甲烷取16 g/mol; $Q$ 为在温度 $T$ 下达到平衡时气体的吸附量,cm<sup>3</sup>/g; $\rho_{ad}$ 为吸附相密度,g/cm<sup>3</sup>。常用的表达式为

$$\rho_{ad} = \frac{8P_c}{RT_c}M \quad (4)$$

由于吸附特征曲线与温度无关,故选取25 °C的试验数据来求得甲烷的吸附势以及与其对应的吸附空间作图,获得吸附特性曲线,用1个三阶多项式(式5)拟合定量来表达吸附势特性曲线。

$$\varepsilon = A + B\omega + C\omega^2 + D\omega^3 \quad (5)$$

式中: $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 为拟合常数。通过实际测得的25、35、55 °C吸附数据,由式(1)—式(4)计算所得的吸附势与吸附空间,运用式(5)进行拟合,吸附势与吸附空间相关联的吸附势特征曲线如图7所示。

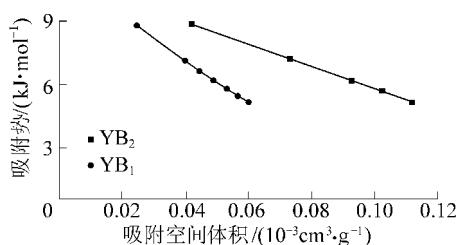


图7 煤与甲烷吸附势特性曲线

Fig.7 Adsorption potential characteristic curves of coal and methane

吸附势特性曲线与温度无关,对于同一吸附体系,吸附势特性曲线是唯一的<sup>[19]</sup>,由图7可看出,YB<sub>2</sub>位于YB<sub>1</sub>的上方,YB<sub>2</sub>的吸附能力要大于YB<sub>1</sub>。这主要是微孔数量、孔容、孔径的改变造成吸附势和吸附量的增加。酸化作用后孔隙结构特征的改变是煤吸附性能变化的重要因素。吸附势理论的运用,可预测某个温度、压力下的甲烷吸附量<sup>[29]</sup>,可为实际煤层气开采提供参考。

### 3 结 论

1) 经过酸化处理后的煤,活化程度升高。微孔数量增加,孔径增大。多数闭塞孔转化为开孔。具体表现为比表面积、孔体积增加以及孔体积极累增量的增加,为瓦斯吸附提供了更多的面积和场所。

2) YB<sub>2</sub>煤样的甲烷吸附量远大于YB<sub>1</sub>。在吸附等温线中,瓦斯吸附量随吸附压力增加逐渐增加,随

着吸附的进行,煤对甲烷的吸附量增加速率减缓,直到达到吸附平衡。温度是影响甲烷吸附作用的重要因素,温度增加会促进解吸。

3) 运用吸附势理论拟合YB<sub>1</sub>与YB<sub>2</sub>的吸附特性曲线,YB<sub>2</sub>煤样吸附能力高于YB<sub>1</sub>煤样。说明酸化技术改变煤的孔隙结构,孔隙结构的改变是影响煤体吸附性能的重要因素。

4) 酸化技术一定程度上可以清除煤储层中矿物杂质。改变煤储层的孔隙-裂隙结构,当煤孔隙、裂隙中填充的矿物质因酸溶解,煤储层孔连通性得到改善,可达到煤层气增产目的。

### 参考文献(References):

- [1] 郑吉玉,田坤云.煤的工业参数与吸附常数关系研究[J].河南工程学院学报:自然科学版,2017,29(3):15-18.  
ZHENG Jiyu, TIAN Kunyun. Research on the relationship between industrial parameter and adsorption constant of coal [J]. Journal of Henan University of Engineering:Natural Science Edition, 2017, 29(3):15-18.
- [2] 张文静,琚宜文,卫明丽,等.不同变质变形煤储层吸附/解吸特征及机理研究进展[J].地学前缘,2015,22(2):232-241.  
ZHANG Wenjing, JU Yiwen, WEI Mingming, et al. Study on characteristics and mechanism of adsorption/desorption on different metamorphic-deformed coal reservoirs [J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(2):232-241.
- [3] ANDERSON R B, DAWSON P T. Experimental methods in catalytic research volume III [M]. USA: Academic Press, 1976:300-321.
- [4] 崔永君,张庆玲,杨锡禄.不同煤的吸附性能及等量吸附热的变化规律[J].天然气工业,2003,23(4):130-131.  
CUI Yongjun, ZHANG Qingling, YANG Xilu. Different Coal of the variation of equal adsorption heat and adsorption properties [J]. Natural Gas Industry, 2003, 23(4):130-131.
- [5] 蒋静宇,程远平,王海锋,等.岩浆侵入对煤吸附瓦斯特性的影  
响分析[J].采矿与安全学报,2012,29(1):118-123.  
JIANG Jingyu, CHENG Yuanping, WANG Haifeng, et al. Effect of igneous intrusion on adsorption characteristics of coal to gas [J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2012, 29(1):118-123.
- [6] 乔军伟.低阶煤孔隙特征与解吸规律研究[D].西安:西安科技大学,2009.
- [7] 张晓东,桑树勋,秦勇,等.不同粒度的煤样等温吸附研究  
[J].中国矿业大学学报,2005,34(4):427-432.  
ZHANG Xiaodong, SANG Shuxun, QIN Yong, et al. Isotherm adsorption of coal samples with different grain size [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2005, 34(4):427-432.
- [8] 刘曰武,苏中良,方虹斌,等.煤层气的解吸/吸附机理研究综述[J].油气井测试,2010,19(6):37-44.  
LIU Yuewu, SU Zhongliang, FANG Hongbin, et al. Review on CBM desorption/adsorption mechanism [J]. Well Testing, 2010, 19(6):37-44.
- [9] 游艺.煤层气储层酸化技术研究[D].荆州:长江大学,2013.

- [10] 刘炎杰,刘超,马兵,等.提高煤储层渗透率的酸化试验[J].煤田地质与勘探,2016,44(2):46-49.  
LIU Yanjie, LIU Chao, MA Bing, et al. Acidification experiment for enhancing the permeability of coal reservoir [J]. Coal Geology & Exploration, 2016, 44(2): 46-49.
- [11] 杨胜来,崔飞飞,杨思松,等.煤层气渗流特征试验研究[J].中国煤层气,2005,2(1):36-39.  
YANG Shenglai, CUI Feifei, YANG Sisong, et al. Experimental study on mechanism of gas flow in coal bed [J]. China Coalbed Methane, 2005, 2(1): 36-39.
- [12] 李志强,鲜学福,姜永东,等.地球物理场中煤层气渗流控制方程及其数值解[J].岩石力学与工程学报,2009,28(S1):3226-3233.  
LI Zhiqiang, XIAN Xuefu, JIANG Yongdong, et al. Seepage control equation of coalbed methane in geophysical field and its numerical solutions [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2009, 28 (S1): 3226-3233.
- [13] 曹立虎,张遂安,张亚丽,等.煤层气水平井煤粉产出及运移特征[J].煤田地质与勘探,2014,42(3):31-35.  
CAO Lihu, ZHANG Suan, ZHANG Yali, et al. Investigation of coal powder generation and migration characteristics in coalbed methane horizontal well [J]. Coal Geology & Exploration, 2014, 42 (3): 31-35.
- [14] 杨宝泉.杏树岗油田酸化解堵工艺技术研究[D].杭州:浙江大学,2002.
- [15] MISHRA V, ZHU D, HILL A, et al. An acid placement model for long horizontal wells in carbonate reservoirs [J]. SPE 107780, 2007.
- [16] COLMENARES L B, ZOBACK M D. Hydraulic fracturing and well-bore completion of coal bed methane Wells in the Powder River Basin, Wyoming: implications for water and gas production [J]. Terra Nova, 2007, 91(1):51-67.
- [17] 张迎新,杨杰,王鹏飞,等.酸化工艺的煤层增透新技术[J].黑龙江科技大学学报,2014,24(2):177-181.  
ZHANG Yingxin, YANG Jie, WANG Pengfei, et al. Study on anti-reflection technology of coal seam based on acidification process [J]. Journal of Heilongjiang University of Science & Technology, 2014, 24(2): 177-181.
- [18] 赵文秀,李瑞,乌效鸣,等.利用酸化技术提高煤储层渗透率的室内初探[J].中国煤层气,2012,9(1):10-13.  
ZHAO Wenxiu, LI Rui, WU Xiaoming, et al. Preliminary indoor experiments on enhancing permeability rate of coal reservoir by using acidification technology [J]. China Coalbed Methane, 2012, 9 (1): 10-13.
- [19] 李瑞,王坤,王于健.提高煤岩渗透性的酸化处理室内研究[J].煤炭学报,2014,39(5):913-917.  
LI Rui, WANG Kun, WANG Yujian. Indoor study on acidification for enhancing the permeability of coal [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(5): 913-917.
- [20] 倪小明,李全中,王延斌,等.多组分酸对不同煤阶煤储层化  
学增透试验研究[J].煤炭学报,2014,39(2):436-440.  
NI Xiaoming, LI Quanzhong, WANG Yanbin, et al. Experimental study on chemical permeability improvement of different rank coal reservoirs using multi-component acid [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(2): 436-440.
- [21] 苏现波,汤友谊,盛建海.河南省煤层气开发工艺初探[J].焦作工学院学报,1998,17(6):406-408.  
SU Xianbo, TANG Youyi, SHENG Jianhai. On three proposals of coalbed methane development in henan province [J]. Journal of Jiaozuo Institute of Technology, 1998, 17(6): 406-408.
- [22] 刘长雄.浅谈煤层气酸化压裂技术的过去、现状及发展趋势[J].中国新技术新产品,2013,11(22):23.  
LIU Changxiong. Brief discussion on the past, present situation and development trend of coalbed gas acid fracturing technology [J]. China New Technologies and Products, 2013, 11(22): 23.
- [23] 王黎,陈波,李伟慧.潞安屯留区块煤层气酸化泡沫压裂技术研究[J].石油化工应用,2015,34(4):33-36.  
WANG Li, CHEN Bo, LI Weihui, Research on coalbed methane acidizing foam fracturing technology in Lu An tun liu area [J]. Petrochemical Industry Application, 2015, 34(4): 33-36.
- [24] TENNILLE E Mares, ANDRZEJ P R, TIM A Moore, et al. Assessing the potential for CO<sub>2</sub> adsorption in a subbituminous coal, Huntly Coalfield, New Zealand, using small angle scattering techniques [J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 77 (1/2): 54-68.
- [25] YAO Yanbin, LIU Dameng, TANG Dazhen, et al. Fractal characterization of adsorption-pores of coals from North China: an investigation on CH<sub>4</sub> adsorption capacity of coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73(1):27-42.
- [26] 易俊,姜永东,鲜学福.煤层微孔中甲烷的简化双扩散数学模型[J].煤炭学报,2009,34(3):355-360.  
YI Jun, JIANG Yongdong, XIAN Xuefu. Simplified bidisperse diffusion mathematical model of methane in coal micropore [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(3): 355-360.
- [27] 赵志根,蒋新生.谈煤的孔隙大小分类[J].质量指南,2000,21 (5):23-24.  
ZHAO Zhigen, JIANG Xinsheng. Discussion about the classification of pore in coal [J]. Reporting of Standardization, 2000, 21(5): 23-24.
- [28] 杨威,罗德刚,林柏泉,等.煤对瓦斯吸附特征研究[J].煤炭技术,2011,30(1):3-5.  
YANG Wei, LUO Degang, LIN Boquan, et al. Study of characteristics of coal absorbing gas [J]. Coal Technology, 2011, 30 (1): 3-5.
- [29] 冯艳艳,储伟,孙文晶.储层温度下甲烷的吸附特征[J].煤炭学报,2012,37(9):1488-1492.  
FENG Yanyan, CHU Wei, SUN Wenjing. Adsorption characteristics of methane on coal under reservoir temperatures [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(9): 1488-1492.