

两淮低渗煤甲烷吸附特征

章人杰, 刘会虎*

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2025年5月14日; 录用日期: 2025年6月16日; 发布日期: 2025年7月15日

摘 要

为探究两淮低渗煤层的甲烷吸附特征, 本研究选取淮南和淮北矿区共五个煤样开展等温吸附实验, 结合Langmuir模型及优化后的Langmuir模型、优化后的DBET模型和优化后的DA模型进行拟合分析。实验结果表明, 甲烷过剩吸附量随压力增大呈先快速上升后线性下降的趋势; 优化后的Langmuir模型和DA模型能准确地拟合甲烷在煤中的过剩吸附量, 而优化后的DBET模型无法拟合甲烷在煤中的过剩吸附量; 甲烷在煤中的吸附只存在单分子层吸附和微孔充填吸附, 而不存在多分子层吸附, 且在低压条件下煤中甲烷以单分子层吸附为主, 而随着吸附压力的增大, 吸附方式发生变化, 由单分子层吸附转变为微孔充填吸附; 煤中甲烷的吸附量受煤样的镜质组反射率($R_o, \max$)、有机碳含量(TOC)影响, 且随镜质组反射率($R_o, \max$)、有机碳含量(TOC)增大而增大。

关键词

两淮地区, 吸附特征, 等温吸附模型, 过剩吸附量

Methane Adsorption Characteristics in Low-Permeability Coal Seams of Huainan and Huaibei Mining Areas

Renjie Zhang, Huihu Liu*

School of Earth and Environmental Sciences, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: May 14th, 2025; accepted: Jun. 16th, 2025; published: Jul. 15th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 章人杰, 刘会虎. 两淮低渗煤甲烷吸附特征[J]. 矿山工程, 2025, 13(4): 729-739.
DOI: 10.12677/me.2025.134083

Abstract

To investigate the methane adsorption characteristics of low-permeability coal seams in the Huainan and Huaibei mining areas, this study selected five coal samples from these regions for isothermal adsorption experiments. The experimental data were analyzed using the Langmuir model, the optimized Langmuir model, the optimized DBET model, and the optimized DA model. The results indicate that: (1) The methane excess adsorption initially increases rapidly and then decreases linearly with rising pressure; (2) The optimized Langmuir and DA models accurately fit the methane excess adsorption in coal, while the optimized DBET model fails to describe the adsorption behavior; (3) Methane adsorption in coal involves only monolayer adsorption and micropore filling, with no multilayer adsorption observed. At low pressures, monolayer adsorption dominates, whereas adsorption mechanisms transition to micropore filling as pressure increases; (4) Methane adsorption capacity is positively correlated with vitrinite reflectance ($R_o, \max$) and total organic carbon content (TOC), showing an increasing trend with higher $R_o, \max$ and TOC values.

Keywords

Huainan and Huaibei Mining Areas, Adsorption Characteristics, Isothermal Adsorption Models, Excess Adsorption Capacity

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国煤层气资源量为 $36.81 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 位居全球第二, 为煤层气的开发利用提供了坚实的物质基础。在我国, 无论是工业用气还是民用燃气, 都拥有广阔的市场前景[1]-[3]。高效开发煤层气不仅能减少煤炭开采过程中的安全风险, 还能推动煤炭资源的绿色清洁利用。这对于我国能源产业的可持续发展以及实现“双碳”目标具有重要意义[4]。而煤中甲烷吸附特征在煤层气储存和开采过程中扮演着至关重要的角色。目前, 常用的吸附模型有 Langmuir 模型、BET 模型和微孔填充模型。Langmuir 模型假设多孔介质的表面是开放且均匀的, 吸附过程发生在表面的吸附位点上, 并且每个吸附位只能吸附一个分子。该模型在煤与甲烷分子相互作用的研究中, 特别是在中低压条件下, 得到了广泛应用[5]-[7]。DBET 理论基于单分子层吸附理论提出, 能够描述多分子层的吸附过程。该理论假设, 在单层吸附的分子与周围气体分子之间仍存在范德华力, 从而使得吸附能够进一步扩展到多层, 该方程多被用于研究煤和水及中低压范围内煤和甲烷分子间相互作用[8]。微孔填充理论由 Polanyi 提出, 并经过 Dubinin 等人进一步发展, 属于一种吸附势理论。该理论认为, 当微孔介质的孔径与吸附质分子直径相近时, 吸附可以发生在介质的内部空间, 即吸附过程是对微孔容积的填充, Dubinin 等人对 Polanyi 的吸附势理论进行了修正, 提出了 Dubinin-Astakhov 吸附等温方程, 成功应用于描述气体和蒸汽在多孔介质中的吸附行为, Dubinin-Radushkevich 方程是 Dubinin-Astakhov 方程的特例, 假设孔径分布为高斯分布, 适用于孔径分布较窄的均匀微孔介质[9]-[16]。安徽省煤炭资源丰富, 主要集中在两淮地区, 俗称“两淮煤田”。截至 2020 年底, 预计两淮煤田 2000 米以内的煤层气资源量为 8984.7 亿立方米, 其中淮南煤田约为 5008.3 亿立方米, 淮北煤田约为 3976.4 亿立方米[17]。但是该地区的煤层气赋存情况复杂, 煤层的渗透性较低, 这使得煤层气的开采和开

发面临诸多挑战。为此, 本论文展开对两淮地区煤层的甲烷吸附特征展开研究, 为两淮地区的煤层气勘探工作提供基础资料。

2. 样品与方法

2.1. 实验样品

本次研究所采集样品来自于淮南矿区的新集二矿和淮北矿区的许瞳、桃园等矿区, 样品的镜质组反射率($R_o, \max$)、有机碳含量(TOC)及煤岩显微组分如下表(表 1)所示。

Table 1. Basic physical properties of coal samples

表 1. 煤样基本物性

样品	岩性	$R_{o, \max}/\%$	TOC/%	显微组分/%		
				镜质组	惰质组	壳质组
CS07	煤岩	0.71	94.85	82.01	13.39	4.06
CS12	煤岩	0.90	89.26	83.37	11.09	5.54
CS13	煤岩	0.96	90.02	85.56	11.82	2.63
CS14	煤岩	0.73	59.60	78.96	16.50	4.53
CS15	煤岩	0.92	78.84	80.00	16.25	3.75

2.2. 实验方法

首先对所采集的五个样品进行甲烷等温吸附实验, 以地下埋深 1300 m 作为实验条件, 设置试验温度为 48℃, 向装置注入纯度 99.99% 的甲烷气体, 实验吸附平衡压力点选择为 0 MPa、0.5 MPa、1 MPa、2 MPa、3 MPa、4 MPa、5 MPa、6 MPa、7 MPa、8 MPa、9 MPa、10 MPa、11 MPa、12 MPa、14 MPa、16 MPa、18 MPa、20 MPa、24 MPa、28 MPa、32 MPa。实验仪器使用 ISOSORP-HP 磁悬浮天平高压等温吸附仪, 实验依据国家标准《煤的高压等温吸附试验方法》(GB/T19560-2008)执行。再采用 1stOpt15pro 数值分析平台, 基于 Levenberg-Marquardt (LM) 优化算法对实验数据进行吸附模型非线性拟合分析, 进而获取各理论模型的参数估计值及模型预测结果。

3. 甲烷吸附量计算及实验结果分析

3.1. 甲烷吸附量计算

根据 Gibbs 吸附量测量原理, 标准条件甲烷的过剩吸附量 $V_{\text{过剩}}$ 计算公式如下:

$$V_{\text{过剩}} = -\rho_g V_a + \rho_a V_a \quad (1)$$

$$V_{\text{绝对}} = \rho_a V_a \quad (2)$$

式中: $V_{\text{过剩}}$ 为甲烷过剩吸附量(cm^3/g), $V_{\text{绝对}}$ 为甲烷绝对吸附量(cm^3/g), ρ_g 为甲烷自由相密度(g/cm^3), V_a 为甲烷吸附相体积(cm^3), ρ_a 为甲烷吸附相密度(g/cm^3)。

3.2. 实验结果分析

3.2.1. 过剩等温吸附曲线及分析

五个实验煤样在 48℃ 温度条件及 0~32 MPa 的压力条件下, 煤对甲烷的过剩吸附曲线如图 1 所示。由图 1 可知: 五个样品的甲烷过剩吸附量随压力增大均呈先快速增长且增长速率逐渐减小, 达到峰值拐点后过剩吸附量随压力增大呈线性下降的趋势。

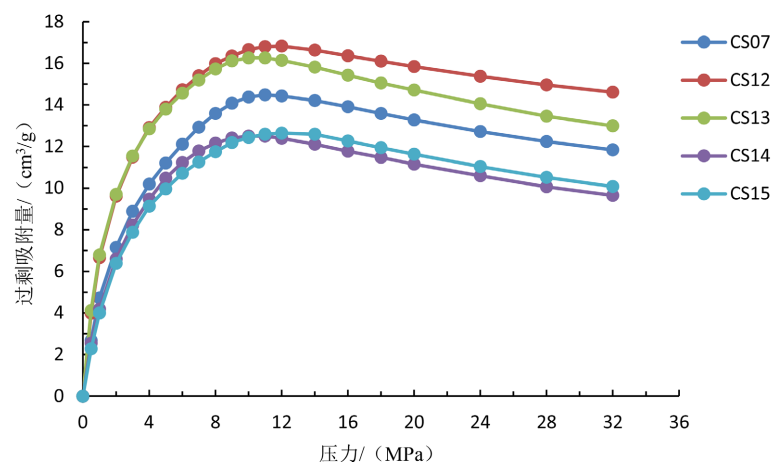


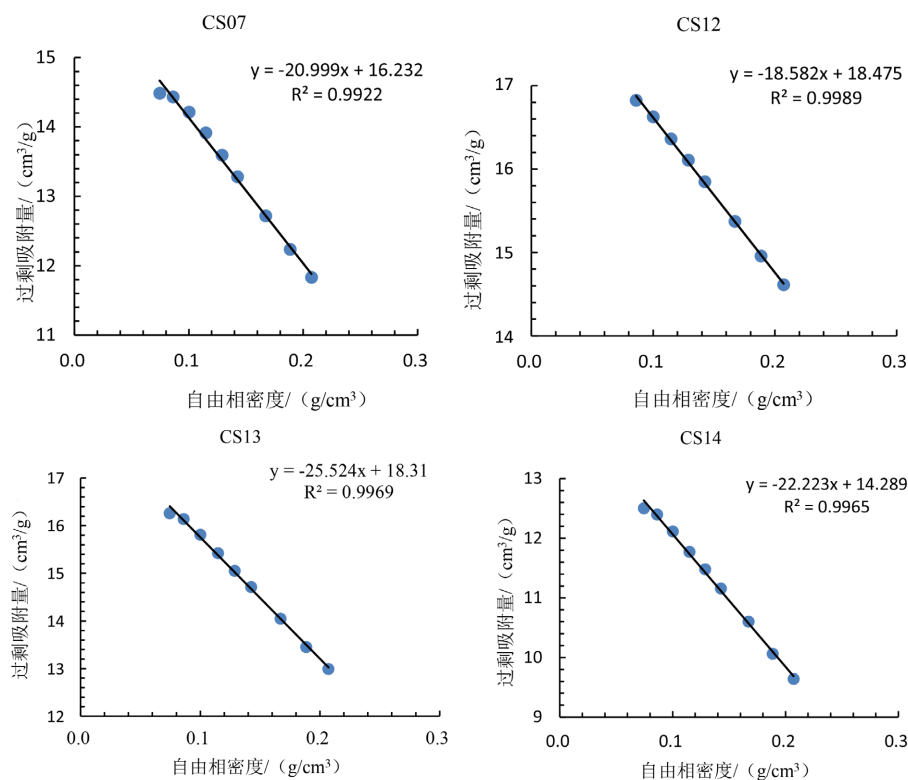
Figure 1. Excess isothermal adsorption curve of methane

图 1. 甲烷过剩等温吸附曲线

3.2.2. 等温吸附模型及拟合

截距法作为一种高压吸附参数计算方法,其核心在于建立甲烷吸附体系的线性关系模型。它是以过剩吸附量为纵轴、甲烷自由相密度为横轴的直角坐标系,采用式(1)对实验测得的高压甲烷过剩吸附数据进行线性回归分析。解析获得的拟合直线,其斜率参数对应吸附相体积,而截距项则表征吸附相密度。

选取五个样品甲烷过剩等温吸附曲线过拐点后的甲烷过剩吸附量与甲烷自由相密度进行截距法拟合,结果如下图(图 2)所示。通过斜率和截距得到甲烷吸附相体积、甲烷吸附相密度、及理论吸附量等吸附参数(表 2)。



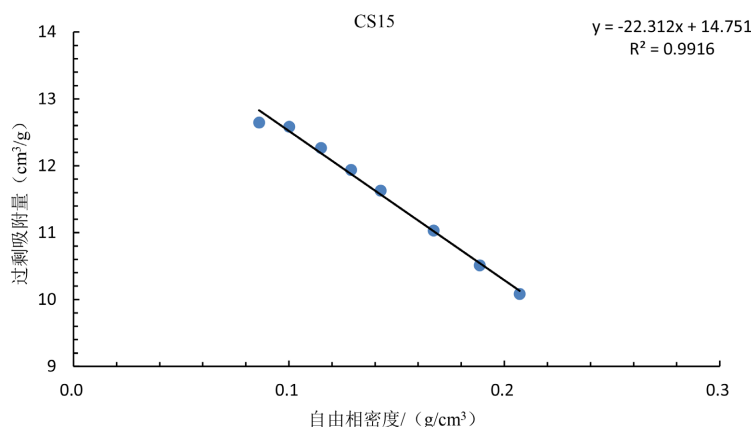


Figure 2. Fitting results diagram of intercept method

图 2. 截距法拟合结果图

Table 2. Fitting parameters of intercept method

表 2. 截距法拟合参数

样品	岩性	吸附相体积/(cm ³)	吸附相密度/(g/cm ³)	理论吸附量/(cm ³ /g)	R ²
CS07	煤岩	20.999	0.773	16.232	0.992
CS12	煤岩	18.582	0.994	18.475	0.999
CS13	煤岩	25.524	0.717	18.31	0.997
CS14	煤岩	22.223	0.643	14.289	0.997
CS15	煤岩	22.312	0.661	14.751	0.992

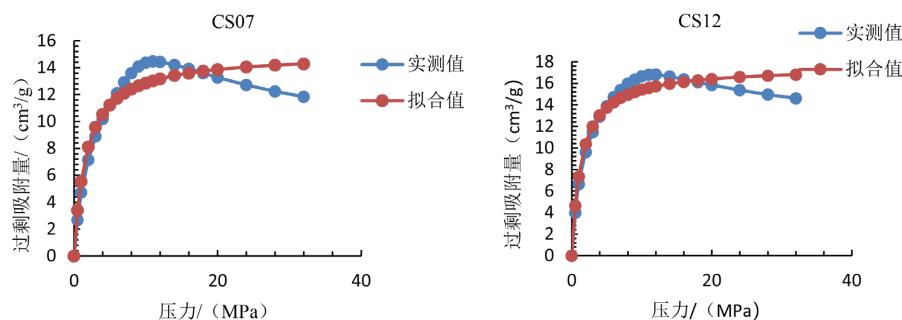
典型的吸附模型有单分子吸附模型 Langmuir 模型、多分子吸附模型 DBET 模型以及微孔填充模型 DA 模型。

Langmuir 模型公式如下:

$$V = V_L \frac{P}{P_L + P} \quad (3)$$

式中: V 为吸附量(cm^3/g), V_L 为朗缪尔体积(cm^3/g), P 为吸附平衡压力(MPa), P_L 为单位质量煤达到朗缪尔体积的一半时所对应的朗缪尔压力(MPa)。

使用 1stOpt15pro 软件对五个样品的 48℃ 甲烷等温吸附实验数据进行 Langmuir 吸附模型拟合, 结果如图 3 所示: 在低压条件下, Langmuir 模型能够较好地拟合实验数据, 但随着压力的增加, 其相关性逐步减弱, 拟合效果逐渐降低。这可能说明在低压时, 甲烷在煤中吸附主要为单层吸附, 而随着吸附压力的增大, 吸附方式发生变化, 从而导致拟合效果变差。



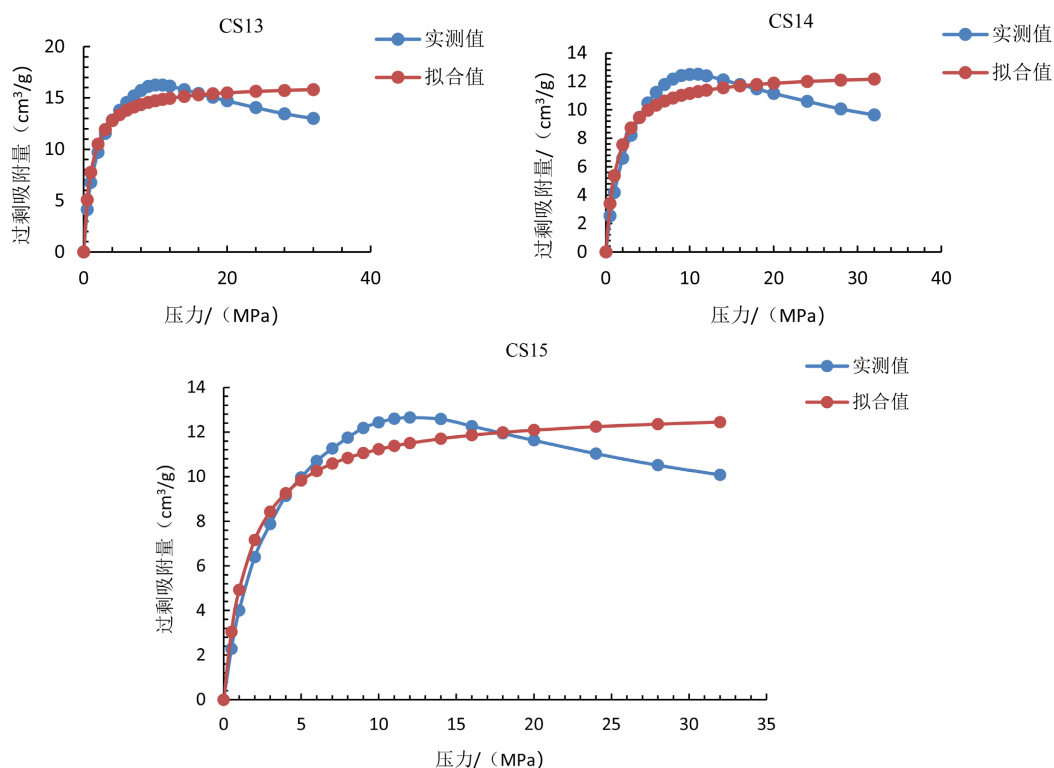


Figure 3. Fitting results diagram of Langmuir model

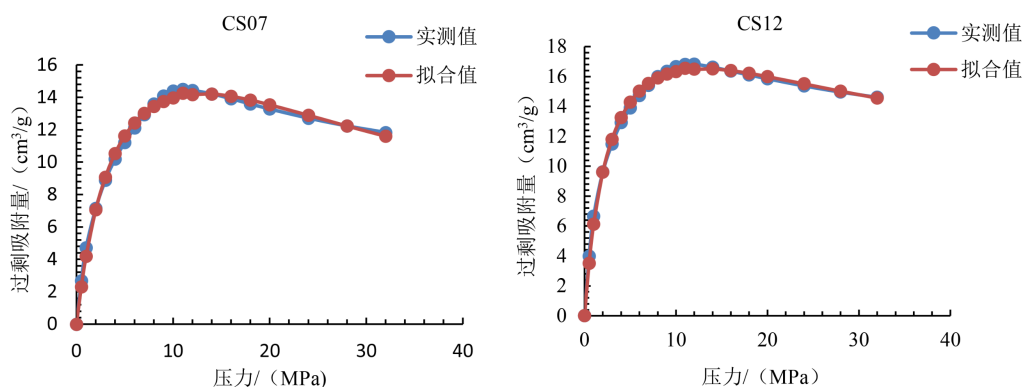
图 3. Langmuir 模型拟合结果图

根据 Gibbs 吸附量测量原理, 在高压条件下, 甲烷自由相的密度逐步接近吸附相的密度, 导致 Gibbs 舍弃量变得显著。因此, 使用优化后的 Langmuir 模型对实验数据重新模拟。

$$V = V_L \frac{P}{P_L + P} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \quad (4)$$

式中: V 为吸附量(cm^3/g), V_L 为朗缪尔体积(cm^3/g), P 为吸附平衡压力(MPa), P_L 为单位质量煤达到朗缪尔体积的一半时所对应的朗缪尔压力(MPa), ρ_g 为自由相密度(g/m^3), ρ_a 为吸附相密度(g/m^3)。

使用优化后的 Langmuir 模型拟合结果如下图所示(图 4): 与未优化后的 Langmuir 模型拟合结果相比, 优化后的 Langmuir 模型拟合在低压条件下具有不错的拟合效果, 在高压条件下实测值与拟合值基本重合, 且 R^2 均大于 0.99, 说明优化后的 Langmuir 模型能准确地拟合甲烷在煤中的过剩吸附量。



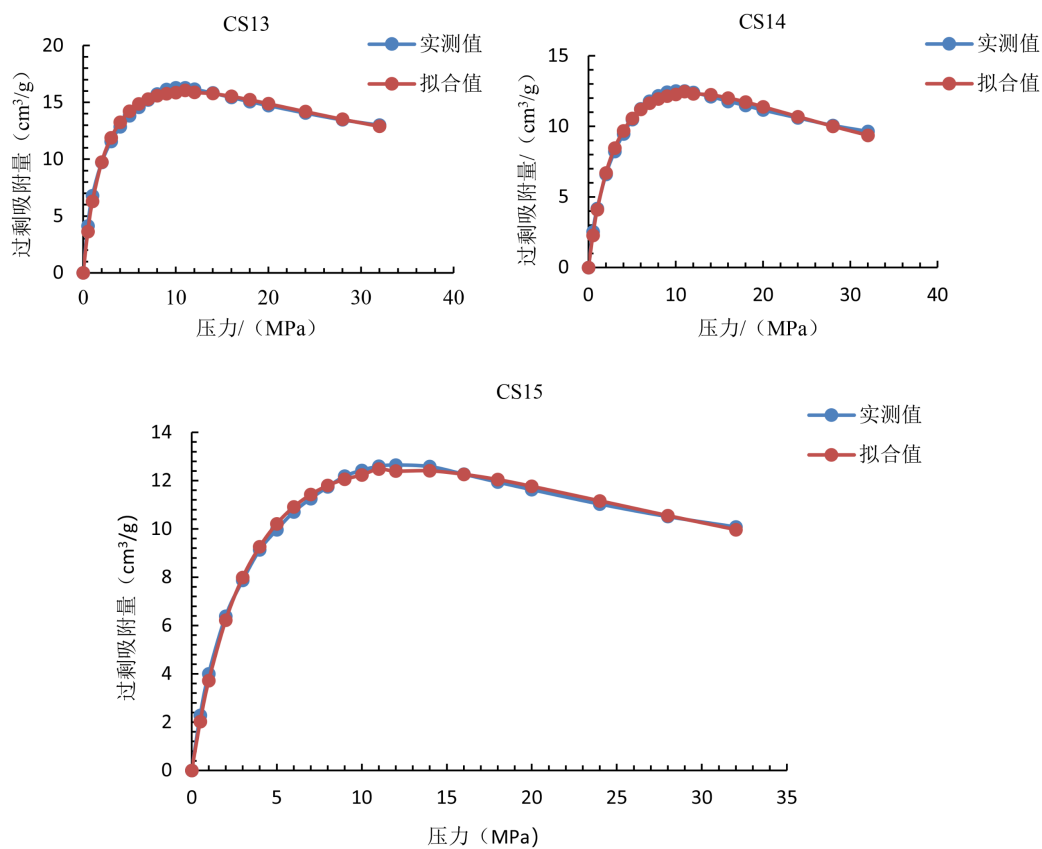


Figure 4. Fitting results diagram of optimized Langmuir model

图 4. 优化后的 Langmuir 模型拟合结果图

根据 Gibbs 吸附量测量原理可知, 在高压条件下对未经优化的吸附模型进行拟合会产生较大的误差, 因此本文对下述的多分子吸附模型 DBET 模型以及微孔填充模型 DA 模型均进行优化。

优化后 DBET 模型公式如下:

$$V = V_m C \frac{P}{P^0 - P} \left[1 + (C - 1) \frac{P^0}{P} \right] \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \quad (5)$$

优化后 DA 模型公式如下:

$$V = V_0 \exp \left[-D \ln^n \left(\frac{P^0}{P} \right) \right] \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \quad (6)$$

式中: V_m 为吸附剂表面铺满单分子层时的吸附量(cm^3/g), P 为吸附平衡压力(MPa), ρ_g 为自由相密度(g/m^3), ρ_a 为吸附相密度(g/m^3), V_0 为微孔填满的最大吸附量(cm^3/g), n 为温度与孔径分布有关的无量纲常数, C 、 D 为吸附热有关的常数, P^0 为饱和蒸汽压(MPa), $P^0 = P_c(T/T_c)^2$, 其中 P_c 为甲烷临界压力(MPa), T_c 为甲烷临界温度(K), T 为实验温度(K) [18]。

使用优化后的 DBET 模型和 DA 模型拟合结果如图 5 和图 6 所示: 优化后的 DBET 模型与实验数据之间存在明显差异, 拟合效果较差, 表明多分子吸附模型无法用于描述煤中甲烷的过剩吸附量拟合, 因此下文不再对 DBET 模型作详细分析。而优化后的 DA 模型比较贴合实验数据, 且 R^2 均大于 0.95, 拟合效果较好, 可以用于描述煤中甲烷的过剩吸附量拟合。

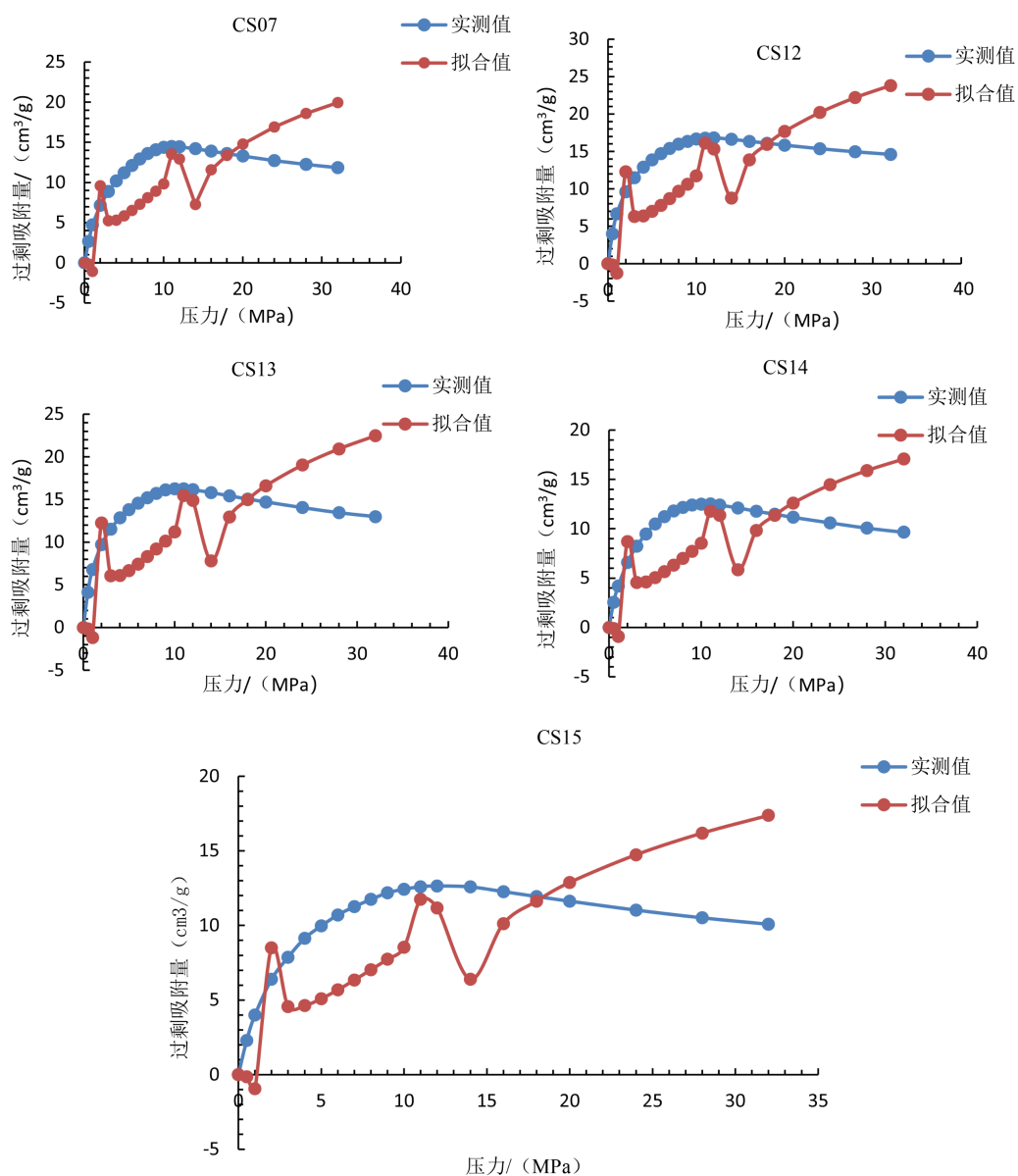
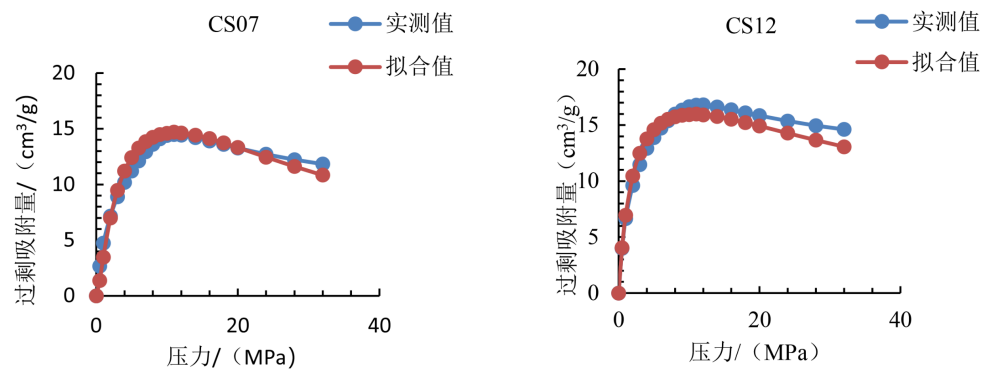


Figure 5. Fitting results diagram of optimized DBET

图 5. 优化后的 DBET 模型拟合结果图



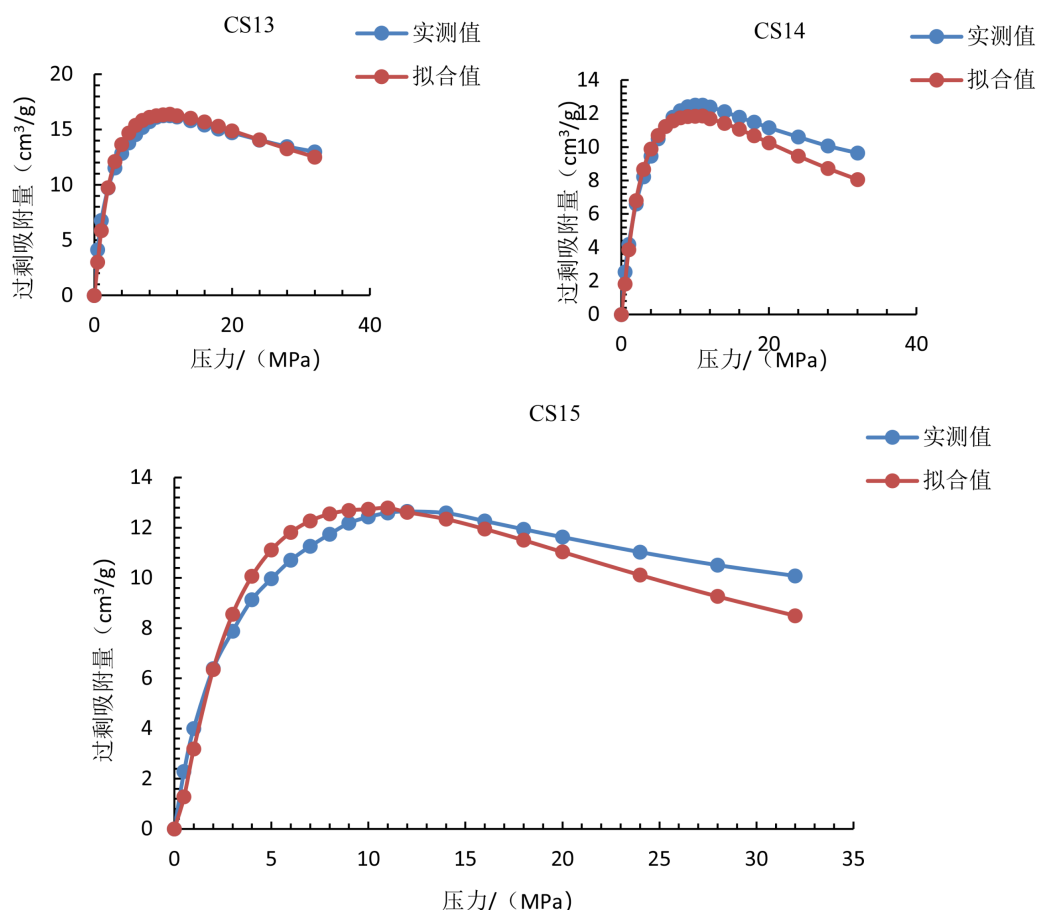


Figure 6. Fitting results diagram of optimized DA models

图 6. 优化后的 DA 模型拟合结果图

由各优化后的模型的拟合参数(表 3)可知,由截距法得到的吸附相密度和理论吸附量均介于由优化后的 Langmuir 模型和 DA 模型得到的吸附相密度和理论吸附量之间,即吸附相密度:优化后的 Langmuir 模型 < 截距法 < 优化后的 DA 模型,理论吸附量:优化后的 Langmuir 模型 > 截距法 > 优化后的 DA 模型,且优化后的 Langmuir 模型和 DA 模型能较为准确地拟合甲烷在煤中的过剩吸附量,而优化后的 DBET 模型无法拟合甲烷在煤中的过剩吸附量,说明甲烷在煤中的吸附只存在单分子层吸附和微孔充填吸附,而不存在多分子层吸附。从上文未优化的 Langmuir 模型可知,未优化的 Langmuir 模型在低压条件下能够较好地拟合甲烷在煤中的过剩吸附量,但随着压力的增加,拟合效果逐渐降低。表明低压条件下煤中甲烷以单分子层吸附为主,而随着吸附压力的增大,吸附方式发生变化,由单分子层吸附转变为微孔充填吸附。

3.2.3. 绝对等温吸附曲线及分析

由五个样品的甲烷绝对等温吸附曲线(图 7)可知:五个煤样的绝对吸附量均随着压力增大而快速增大,达到拐点后五个煤样的绝对吸附量趋于平稳,煤中甲烷吸附达到平衡。由煤样的基本物性(表 1)可知,镜质组反射率($R_o, \max$):样品 CS07 与样品 CS14 相近(0.7%左右),样品 CS12 和样品 CS15 相近(0.9%左右),且有机碳含量(TOC):CS07 > CS14, CS12 > CS15,而绝对吸附量:CS07 > CS14, CS12 > CS15,表明煤中甲烷的吸附量受有机碳含量的影响,且随着有机碳含量的增加而增加。样品 CS12 和样品 CS13

有机碳含量相近(90%左右), 镜质组反射率 CS13 略大于 CS12, 而绝对吸附量 CS13 也略大于 CS12, 说明煤中甲烷的吸附量同样受镜质组反射率的影响, 且随着镜质组反射率的增加而增加。综上所述, 煤中甲烷的吸附量同时受有机碳含量和镜质组反射率的影响, 且随镜质组反射率、有机碳含量增大而增大。

Table 3. Fitting parameters of optimized Langmuir and DA models
表 3. 优化后的 Langmuir 模型和优化后的 DA 模型拟合参数

样品	拟合参数								
	吸附相密度(g/cm ³)			理论吸附量(cm ³ /g)			R ²		
	优化的 Langmuir model	优化的 DA model	截距法	优化的 Langmuir model	优化的 DA model	截距法	优化的 Langmuir model	优化的 DA model	截距法
CS07	0.459	1.181	0.773	24.189	15.787	16.232	0.996	0.979	0.992
CS12	0.634	1.294	0.994	23.498	16.901	18.475	0.997	0.975	0.999
CS13	0.518	1.082	0.717	23.230	17.682	18.31	0.996	0.991	0.997
CS14	0.426	0.693	0.643	20.468	13.357	14.289	0.997	0.976	0.997
CS15	0.447	0.711	0.661	21.270	14.382	14.751	0.998	0.957	0.992

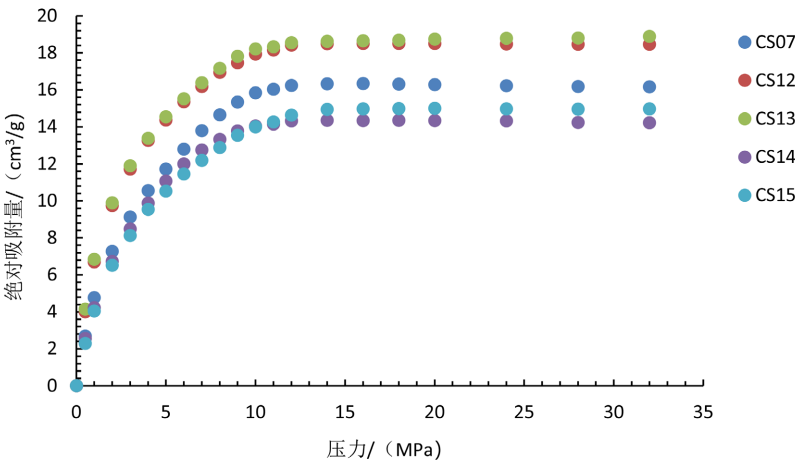


Figure 7. Absolute adsorption isotherm of methane
图 7. 甲烷绝对等温吸附曲线

4. 结论

- (1) 煤中甲烷过剩吸附量随压力增大呈先快速增长且增长速率逐渐减小, 达到峰值拐点后过剩吸附量随压力增大呈线性下降的趋势。
- (2) 优化后的 Langmuir 模型和 DA 模型能准确地拟合甲烷在煤中的过剩吸附量, 而优化后的 DBET 模型无法拟合甲烷在煤中的过剩吸附量, 表明两淮地区煤层缺乏多层吸附的物理条件, 可能与煤中黏土矿物含量或孔隙表面的化学官能团分布特征有关。优化后的 Langmuir 和 DA 模型可为两淮地区煤层气资源量动态评估提供更精确的理论工具, 尤其在高压压力储层条件下, 模型参数(如吸附相密度)的修正可减少储量预测误差。
- (3) 甲烷在煤中的吸附只存在单分子层吸附和微孔充填吸附, 而不存在多分子层吸附。在低压条件下煤中甲烷以单分子层吸附为主, 而随着吸附压力增大, 甲烷吸附方式发生变化, 由单分子层吸附转变为

微孔充填吸附。

(4) 煤中甲烷的吸附量同时受煤样的镜质组反射率($R_o, \max$)和有机碳含量(TOC)影响, 且随镜质组反射率($R_o, \max$)、有机碳含量(TOC)增大而增大。镜质组反射率($R_o, \max$)和有机碳含量(TOC)可作为煤中甲烷吸附能力的关键指标, 可为两淮地区有利勘探靶区的优选提供定量依据。

基金项目

国家自然科学基金项目(42277483), 2023 年安徽省重大基础研究项目(2023z04020001), 安徽省公益性地质工作项目(2023-g-1-21, 2021-g-2-14)。

参考文献

- [1] 庚勐, 陈浩, 陈艳鹏, 等. 第4轮全国煤层气资源评价方法及结果[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(6): 64-68.
- [2] 秦勇, 申建, 李小刚. 中国煤层气资源控制程度及可靠性分析[J]. 天然气工业, 2022, 42(6): 19-32.
- [3] 孙钦平, 赵群, 姜馨淳, 等. 新形势下中国煤层气勘探开发前景与对策思考[J]. 煤炭学报, 2021, 46(1): 65-76.
- [4] 秦勇, 申建, 史锐. 中国煤系气大产业建设战略价值与战略选择[J]. 煤炭报, 2022, 47(1): 371-387.
- [5] Ozawa, S., Kusumi, S. and Ogino, Y. (1976) Physical Adsorption of Gases at High Pressure. IV. An Improvement of the Dubinin—Astakhov Adsorption Equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **56**, 83-91. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90149-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90149-1)
- [6] Zhou, L., Zhang, J. and Zhou, Y. (2001) A Simple Isotherm Equation for Modeling the Adsorption Equilibria on Porous Solids over Wide Temperature Ranges. *Langmuir*, **17**, 5503-5507. <https://doi.org/10.1021/la010005p>
- [7] Nounou, M.N. and Nounou, H.N. (2010) Multiscale Estimation of the Freundlich Adsorption Isotherm. *International Journal of Environmental Science & Technology*, **7**, 509-518. <https://doi.org/10.1007/bf03326160>
- [8] Clarkson, C.R., Bustin, R.M. and Levy, J.H. (1997) Application of the Mono/Multilayer and Adsorption Potential Theories to Coal Methane Adsorption Isotherms at Elevated Temperature and Pressure. *Carbon*, **35**, 1689-1705. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(97\)00124-3](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(97)00124-3)
- [9] Dubinin, M.M. and Astakhov, V.A. (1971) Development of the Concepts of Volume Filling of Micropores in the Adsorption of Gases and Vapors by Microporous Adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, **20**, 3-7. <https://doi.org/10.1007/bf00849307>
- [10] Dubinin, M.M. (1960) The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Non-uniform Surfaces. *Chemical Reviews*, **60**, 235-241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>
- [11] Amankwah, K.A.G. and Schwarz, J.A. (1995) A Modified Approach for Estimating Pseudo-Vapor Pressures in the Application of the Dubinin-Astakhov Equation. *Carbon*, **33**, 1313-1319. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00079-s](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00079-s)
- [12] 毋亚文, 潘结南. 煤层甲烷等温吸附拟合模型[J]. 煤炭学报, 2017, 42(S2): 452-458.
- [13] 洪林, 高大猛, 王继仁, 等. 低温低压下煤微孔吸附特性研究[J]. 中国安全科学学报, 2018, 28(12): 77-82.
- [14] 王曦蒙, 刘洛夫, 汪洋, 等. 川南地区龙马溪组页岩高压甲烷等温吸附特征[J]. 天然气工业, 2019, 39(12): 32-39.
- [15] 唐明云, 张海路, 段三壮, 等. 基于 Langmuir 模型温度对煤吸附解吸甲烷影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(5): 182-189.
- [16] 宋昱, 姜波, 李明, 等. 低中煤级构造煤超临界甲烷吸附特性及吸附模型适用性[J]. 煤炭学报, 2017, 42(8): 2063-2073.
- [17] 刘春, 孙贵, 陈伯年, 等. 安徽省煤层气勘查开发进展与发展方向[J]. 安徽地质, 2022, 32(2): 188-192.
- [18] 刘会虎, 范正谱, 徐宏杰, 等. 煤层甲烷吸附相密度、吸附模型、吸附机理的再认识[J]. 煤炭学报, 2023, 48(10): 3806-3817.