

等温吸附仪进行等温吸附实验的分析方法的研究

马 龙 张 森 张朝青

新疆维吾尔自治区矿产实验研究所 830000

摘 要: 本方法通过等温吸附仪,将样品置于密封的测试罐中,根据其储层温度及储层压力,测定其在相同温度、不同压力条件下达到吸附平衡时所吸附的甲烷气体的体积,求得样品中甲烷等温吸附曲线,然后根据 Langmuir 单分子层吸附理论,计算样品对甲烷气体吸附特性的吸附常数—兰氏体积 VL、兰氏压力 PL。

1 实验部分

1.1 试剂

1.1.1 硅油

1.1.2 甲烷: 纯度大于 99.99%

1.1.3 氦气: 纯度大于 99.99%或氮气: 纯度大于 99.99%

1.2 仪器设备

等温吸附仪、氮气干燥箱、电子天平

1.3 样品准备

1.3.1 样品制备

筛取粒度为 0.250mm-0.180mm 样品。放入氮气干燥箱,在 105℃ 下烘 120min,放入干燥器内冷却至室温。

1.3.2 取样量

取样量为测试罐容积的 2/3。

1.4 分析步骤

1.4.1 实验前的准备

测试前需要进行气密性检查、测试温度设定(将测试罐的温度稳定在储层温度)、最高测试压力的设定、自由空间体积测定等设

备条件准备。

1.4.2 等温吸附试验

1.4.2.1 将控温系统调至样品储层温度或客户要求的测试温度。

1.4.2.2 打开充气阀,关闭扩散阀和放气阀,向系统中充入甲烷气体,调节扩散罐压力至吸附压力点的设定压力,10min 后记录扩散罐内压力为初始压力。

1.4.2.3 打开扩散阀,当扩散罐和测试罐达到平衡,采集扩散罐和测试罐内的时间、压力、温度等相关数据。

1.4.2.4 自低而高逐个压力点进行测试,重复 4.4.2 和 4.4.3 步骤,直到最后一个压力点测试结束。

1.5 精密度

由于等温吸附实验现在还没有国家标准物质来监控,本方法重复性限、再现性限都采用同一样品,重复性限数据由同一操作者在同一时间进行操作,再现性限数据由不同操作者在不同时间进行操作。

1.5.1 重复性限

表 1 重复性实验数据

第一套测试系统(A):			第二套测试系统(B):			第三套测试系统(C):		
Pi	Pi/Vi	Vi	Pi	Pi/Vi	Vi	Pi	Pi/Vi	Vi
兆帕		立方米/吨	兆帕		立方米/吨	兆帕		立方米/吨
0.0000		0.0000	0.0000		0.0000	0.0000		0.0000
0.9423	2.7114	0.3475	0.9376	2.7251	0.3441	0.9470	2.6979	0.3510
2.3980	4.2197	0.5683	2.3860	4.2410	0.5626	2.4100	4.1987	0.5740
3.8128	5.5962	0.6813	3.7937	5.6245	0.6745	3.8319	5.5684	0.6881
5.3096	7.0557	0.7525	5.2831	7.0913	0.7450	5.3362	7.0206	0.7601
6.9188	8.7556	0.7902	6.8842	8.7999	0.7823	6.9534	8.7121	0.7981
8.4559	10.1428	0.8337	8.4136	10.1940	0.8254	8.4982	10.0923	0.8420
10.0612	11.9461	0.8422	10.0109	12.0064	0.8338	10.1115	11.8867	0.8507
11.6444	13.3765	0.8705	11.5861	13.4441	0.8618	11.7026	13.3100	0.8792
R ²	A	B	R ²	A	B	R ²	A	B
0.9997	0.9990	1.7891	0.9997	1.0090	1.7982	0.9997	0.9890	1.7802
VL(a)	PL	b	VL(a)	PL	b	VL(a)	PL	b
1.0010	1.7909	0.5584	0.9911	1.7822	0.5611	1.0111	1.8000	0.5556

通过计算,兰氏体积 VL 的 RSD 为 1.0011,兰氏压力 PL 的 RSD 为 0.4981,根据 SY/T 6132-2013 和 GB/T 19560-2008 标准的质量要

1.5.2 再现性限

表 2 再现性实验数据

第一套测试系统(A):			第二套测试系统(B):			第三套测试系统(C):		
Pi	Pi/Vi	Vi	Pi	Pi/Vi	Vi	Pi	Pi/Vi	Vi

兆帕		立方米/吨	兆帕		立方米/吨	兆帕		立方米/吨
0.0000		0.0000	0.0000		0.0000	0.0000		0.0000
0.9423	2.7114	0.3475	0.9282	2.7529	0.3372	0.9565	2.6846	0.3563
2.3980	4.2197	0.5683	2.3621	4.2843	0.5513	2.4341	4.1780	0.5826
3.8128	5.5962	0.6813	3.7558	5.6819	0.6610	3.8702	5.5410	0.6985
5.3096	7.0557	0.7525	5.2302	7.1637	0.7301	5.3895	6.9860	0.7715
6.9188	8.7556	0.7902	6.8153	8.8897	0.7667	7.0229	8.6692	0.8101
8.4559	10.1428	0.8337	8.3295	10.2980	0.8088	8.5832	10.0426	0.8547
10.0612	11.9461	0.8422	9.9108	12.1290	0.8171	10.2126	11.8281	0.8634
11.6444	13.3765	0.8705	11.4703	13.5813	0.8446	11.8196	13.2444	0.8924
R ²	A	B	R ²	A	B	R ²	A	B
0.9997	0.9990	1.7891	0.9997	1.0296	1.8165	0.9997	0.9744	1.7715
VI(a)	PI	b	VI(a)	PI	b	VI(a)	PI	b
1.0010	1.7909	0.5584	0.9713	1.7643	0.5668	1.0263	1.8180	0.5500

通过计算,兰氏体积 VL 的 RSD 为 2.7555,兰氏压力 PL 的 RSD 为 1.5009,由于 SY/T 6132-2013 标准规定再现性限质量要求为 20%,而 GB/T 19560-2008 标准规定再现性限质量要求为 15%,因此选用质量要求更高的 GB/T 19560-2008 标准,结果均符合 15% 以内的质量要求。

2 结果与讨论

2.1 取样量的选择

SY/T 6132-2013 行标中规定样品取样量不少于测试罐容积的 2/3,而 GB/T 19560-2008 国标中规定取样量不少于 35g,因此我们选取相同样品不同取样量进行实验。分别称取 40g、60g、80g、100g 样品,相应占测试罐容积为 1/3、1/2、2/3、5/6。在相同条件下进行等温吸附实验。结果如图 2 所示。

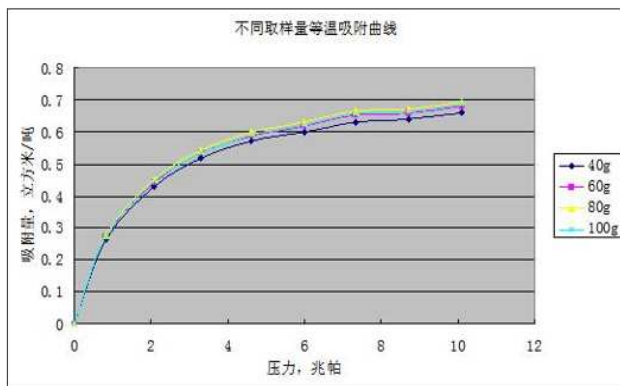


图 2 不同取样量的等温吸附曲线

由图 2 的等温吸附曲线可以看出,在相同条件下,不同取样量样品等温吸附曲线基本上是重合的,吸附量随着取样量的增加而增大,但是取样量超过某一含量后,吸附量明显有下降趋势。由于不同样品密度不同,在相同取样量下,样品体积就会不同,用 GB/T 19560-2008 国标中规定取样量不少于 35g 就不太适合。因此取样量选用 SY/T 6132-2013 行标中规定样品取样量不少于测试罐容积的 2/3。

2.2 不同粒度的样品等温吸附实验

SY/T 6132-2013 行标中规定样品粒度为 40 目—100 目,而 GB/T 19560-2008 国标中规定样品粒度为 60 目—80 目,因此我们选取不同粒度的同一样品进行实验。分别选取 40 目、60 目、80 目、100 目的同一样品,在相同条件下进行等温吸附实验。结果如图 3 所示。

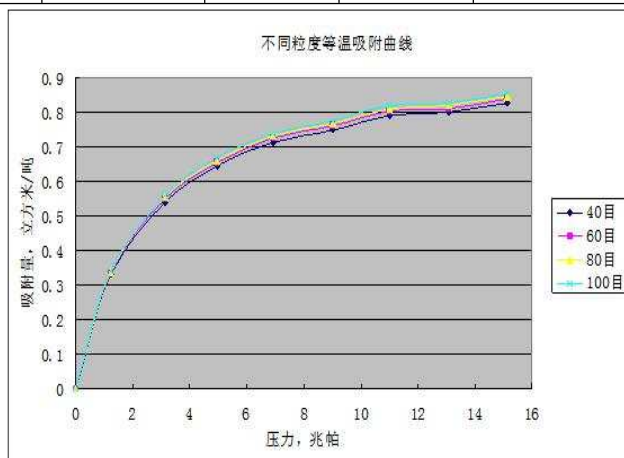


图 3 不同粒度样品的等温吸附曲线

由图 3 的等温吸附曲线可以看出,粒度变化对相同条件下样品吸附的影响很小,不同粒度的样品等温吸附曲线基本上是重合的,粒度大小对样品的主要影响表现在吸附时间周期随着粒度的增加而加长,因此我们选择粒径为 60 目到 80 目的样品较为合适。

2.3 讨论

2.3.1 测试罐装样前,各个接口要用吸油纸及无纺布布擦拭干净,不能有灰尘落在表面,并且密封圈等部件有细小划痕必须更换新备件。

2.3.2 实验中用到的甲烷气体,属于易燃易爆气体,使用时必须按照操作规程。

2.3.3 测试过程中,若发生断电,气瓶气量用尽等特殊情况下,样品需开罐重新换新样做,如果样品量不够做第二次,需要对样品进行脱附,脱附时间等于仪器中断前吸附时间。

参考文献:

- [1] SY/T 6132-2013.煤岩中甲烷等温吸附量测定.国家能源局发布.
- [2] GB/T 19560-2008.煤的高压等温吸附试验方法.国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会发布.
- [3] 张晓东,桑树勋,秦勇,张井,唐家祥.不同粒度的煤样等温吸附研究.2005.中国矿业大学学报.
- [4] 张庆玲,崔永君,曹利戈.煤的等温吸附实验中各因素影响分析.2004.煤田地质与勘探.