ICS 73.040
D 21

中华人民共和国国家标准

GB/T 19560—2004

煤的高压等温吸附试验方法　容量法

Experimental method of high-pressure adsorption isothermal to coal—Capacity method

2004-06-18 发布　　2004-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

前　言

本标准的制定主要依据目前国内外煤层气界煤的高压等温吸附试验设备和试验方法。

本标准的附录 A 为规范性的附录。

本标准由中联煤层气有限责任公司提出并归口。

本标准起草单位：中联煤层气有限责任公司、煤炭科学研究总院西安分院。

本标准主要起草人：张庆玲、张遂安、崔永君。

标准分享网 www.bzfxw.com

煤的高压等温吸附试验方法　容量法

1　范围

本标准规定了煤的高压容量法等温吸附试验方法和煤样样品平衡湿度的处理方法。

本标准适用于烟煤和无烟煤对甲烷等气体吸附能力测定。

2　规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 212—2001　煤的工业分析方法(eqv ISO 11722:1999)

GB 474—1996　煤样的制备方法(eqv ISO 1988:1975)

3　方法提要

首先，将达到平衡水分的一定粒度的煤样样品置于密封容器中，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等试验气体的体积；然后，根据 Langmuir 单分子层吸附理论，通过理论计算求出表征煤对甲烷等试验气体吸附特性的吸附常数——Langmuir 体积(V_L)、Langmuir 压力(p_L)以及等温吸附曲线。

4　仪器设备

4.1　等温吸附装置

样品缸；

参考缸；

恒温控制系统；

温度监测系统：包括温度传感器(精度 0.35℃)，多通道高精度模数转换器(16 位)等；

压力监测系统：包括压力传感器(精度 0.01 MPa)，多通道高精度模数转换器(16 位)等；

数据处理系统：包括微机及数据处理系统。

4.2　平衡湿度测定装置

真空泵；

真空干燥器；

天平：感量 0.1 mg；

恒温系统。

4.3　制样装置

粉碎机；

标准筛。

5　试剂

5.1　硫酸钾过饱和溶液；

5.2　甲烷气体：纯度 99.9%；

5.3　氦气：纯度 99.9%；

5.4 蒸馏水。

6 样品的制备

6.1 样品重量和制样

按照 GB 474—1996 执行，粒度 0.25 mm～0.18 mm(60 目～80 目)。

6.2 工业分析

按照 GB/T 212—2001 执行。

6.3 煤样的平衡水分处理

6.3.1 称取空气干燥基煤样，样重不少于 35 g(精确到 0.1 mg)。

6.3.2 将称重的煤样置于器皿中，均匀加入适量蒸馏水。

6.3.3 将装有样品的器皿放入湿度平衡的密封装置中，密封装置底部装有足量的硫酸钾过饱和溶液，每隔 24 h 称重一次，直到相邻两次重量变化不超过试样重量的 2%。

平衡湿度计算公式：

$$M_e = \left(1 - \frac{G_2 - G_1}{G_2}\right) \times M_{ad} + \frac{G_2 - G_1}{G_2} \times 100 \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

M_e——样品的平衡水分含量，单位为百分数(%)；

G_1——平衡前空气干燥基样品质量，单位为克(g)；

G_2——平衡后样品质量，单位为克(g)；

M_{ad}——样品的空气干燥基水分含量，单位为百分数(%)。

7 试验步骤

7.1 试样装缸

将预处理达到平衡水分的煤样准确称重、迅速装入样品缸内。

7.2 气密性检查

7.2.1 充气

向系统充入氦气，压力高于等温吸附试验最高压力 1 MPa。

7.2.2 调节温度

设置并调节系统温度，使样品缸的温度稳定在储层温度或送样单位要求的温度。

7.2.3 采集数据

系统采集参考缸和样品缸的压力数据，压力平衡则视为系统气密性良好。

7.3 自由空间体积测定

7.3.1 调节温度

设置并调节系统温度，使样品缸的温度稳定在储层温度或送样单位要求的温度。

7.3.2 充气

打开氦气瓶，向系统充入氦气，调节参考缸压力值，然后关闭参考缸阀门。

7.3.3 采集数据

打开参考缸阀门与样品缸阀门，待压力平衡后便可采集一组数据。自由空间体积测定重复进行三次，三次之间允许误差为±0.1 cm^3。

7.3.4 求得煤样的体积，计算出样品缸内自由空间体积。

7.4 等温吸附试验

7.4.1 最高试验压力的确定

最高试验压力通常设置为储层压力的 1.2 倍，但最高试验压力不得低于 8 MPa。

标准分享网 www.bzfxw.com

7.4.2 试验压力点分布

当最高试验压力为 8 MPa 时，必须进行 6 个压力点试验；

当最高试验压力在 8 MPa～12 MPa 之间，必须进行 7 个压力点试验；

当最高试验压力>12 MPa，必须进行 8 个压力点试验。

7.4.3 充气

打开调节阀门和参考缸阀门，向系统充入甲烷气体或其他试验用气体，调节参考缸压力至目标压力。

7.4.4 数据采集

达到目标压力，且温度稳定后，启动等温吸附试验程序自动采集样品缸和参照缸内的时间、压力、温度等相关数据，并将数据记录为数据文件。

7.4.5 吸附平衡时间确定

根据煤样的变质程度、样品总量等实际情况确定，但不得少于 12 h。

7.4.6 重复 7.4.3 到 7.4.5 步骤，自低而高逐个压力点进行试验，直至最后一个压力点试验结束。

8 数据处理

8.1 煤样体积和自由空间体积计算

煤样的体积计算公式为：

$$V_s = \frac{p_2 \times V_2/Z_2 \times T_2 + p_3 \times V_3/Z_3 \times T_3 - p_1 \times V_1/Z_1 \times T_1}{p_2/Z_2 \times T_2 - p_1/Z_1 \times T_1} \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：

V_s——煤样的体积，单位为立方厘米(cm^3)；

p_1——平衡后压力，单位为兆帕(MPa)；

p_2——参考缸初始压力，单位为兆帕(MPa)；

p_3——样品缸初始压力，单位为兆帕(MPa)；

T_1——平衡后温度，单位为开氏温度(K)。它同摄氏温度(℃)t 的关系为：$T=273.15+t$；

T_2——参考缸初始温度，单位为开氏温度(K)；

T_3——样品缸初始温度，单位为开氏温度(K)；

V_1——系统总体积，单位为立方厘米(cm^3)；

V_2——参考缸体积，单位为立方厘米(cm^3)；

V_3——样品缸体积，单位为立方厘米(cm^3)；

Z_1——平衡条件下气体的压缩因子，无量纲；

Z_2——参考缸初始气体的压缩因子，无量纲；

Z_3——样品缸初始气体的压缩因子，无量纲。

求得煤样的体积，计算出样品缸内自由空间体积。自由空间体积是指样品缸装入煤样后煤样颗粒之间的空隙、煤样颗粒内部微细空隙、样品缸剩余的自由空间、连接管和阀门内部空间的体积之总和。

自由空间体积计算公式为：

$$V_f = V_0 - V_s \quad \cdots\cdots(3)$$

式中：

V_f——自由空间体积，单位为立方厘米(cm^3)；

V_0——样品缸总体积，单位为立方厘米(cm^3)；

V_s——煤样的体积，单位为立方厘米(cm^3)。

8.2 计算各压力点吸附量

根据参考缸、样品缸的平衡压力及温度，计算不同平衡压力点的吸附量。

利用公式：

$$pV = nZRT \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：p——气体压力，单位为兆帕(MPa)；

V——气体体积，单位为立方厘米(cm^3)；

n——气体的摩尔数，单位为摩尔(mol)；

Z——气体的压缩因子，无量纲；

R——摩尔气体常数，单位为焦每摩开($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)；

T——热力学温度，单位为开氏温度(K)。

分别求出各压力点平衡前样品缸内气体的摩尔数(n_1)和平衡后样品缸内气体的摩尔数(n_2)，则煤样吸附气体的摩尔数(n_i)为：

$$n_i = n_1 - n_2 \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：

n_i——气体的摩尔数，单位为摩尔(mol)；

n_1——平衡前样品缸内气体的摩尔数，单位为摩尔(mol)；

n_2——平衡后样品缸内气体的摩尔数，单位为摩尔(mol)。

各压力点的吸附气体体积(V_i)：

$$V_i = n_i \times 22.4 \times 1000 \quad \cdots\cdots (6)$$

各压力点的吸附量(V_i)：

$$V_{吸附} = V_i / G_c \quad \cdots\cdots (7)$$

式中：

$V_{吸附}$——吸附量，单位为立方厘米每克(cm^3/g)；

V_i——吸附气体的总体积，单位为立方厘米(cm^3)；

G_c——煤样重量，单位为克(g)。

8.3 计算 V_L 和 p_L

据 Langmuir 方程：

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_L} + \frac{p_L}{V_L} \quad \cdots\cdots (8)$$

式中：

p——气体压力，单位为兆帕(MPa)；

V——在压力 p 条件下吸附量，单位为立方厘米每克(cm^3/g)；

V_L——最大吸附容量，又称 Langmuir 体积，单位为立方厘米每克(cm^3/g)；

p_L——Langmuir 压力，单位为兆帕(MPa)。

若令 $A=1/V_L$ 和 $B=p_L/V_L$，可以将方程(8)推导为 p/V 与 p 的函数：

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_L} + \frac{p_L}{V_L} = \frac{1}{V_L}p + \frac{p_L}{V_L} = Ap + B \quad \cdots\cdots (9)$$

依据方程(9)，可将实测的各压力平衡点的压力与吸附量数据绘制为以 p 为横坐标、以 p/V 比值为纵坐标的散点图。利用最小二乘法求出这些散点的回归直线方程及相关系数，进而求出直线的斜率(A)和截距(B)。根据斜率和截距求出 Langmuir 体积(V_L)和 Langmuir 压力(p_L)，即：

$V_L = 1/A$

$p_L = BV_L = B/A$

8.4 等温吸附曲线

根据各平衡压力点吸附量 V 和压力 p 绘制等温吸附曲线。

标准分享网 www.bzfxw.com

9 试验精度要求

9.1 重现性要求

平衡湿度重现性相对误差不大于10%；V_L 重现性相对误差不大于15%；p_L 重现性相对误差不大于15%。

9.2 再现性要求

平衡湿度再现性相对误差不大于20%；V_L 再现性相对误差不大于20%；p_L 再现性相对误差不大于20%。

9.3 样品试验质量要求

p 与 p/V 的相关系数应大于0.98。

10 试验报告

10.1 报告内容应符合附录A的规定。

10.2 试验结果

V_L、p_L 保留2位小数；相关系数保留4位小数。

附 录 A
（规范性附录）
等温吸附试验报告格式

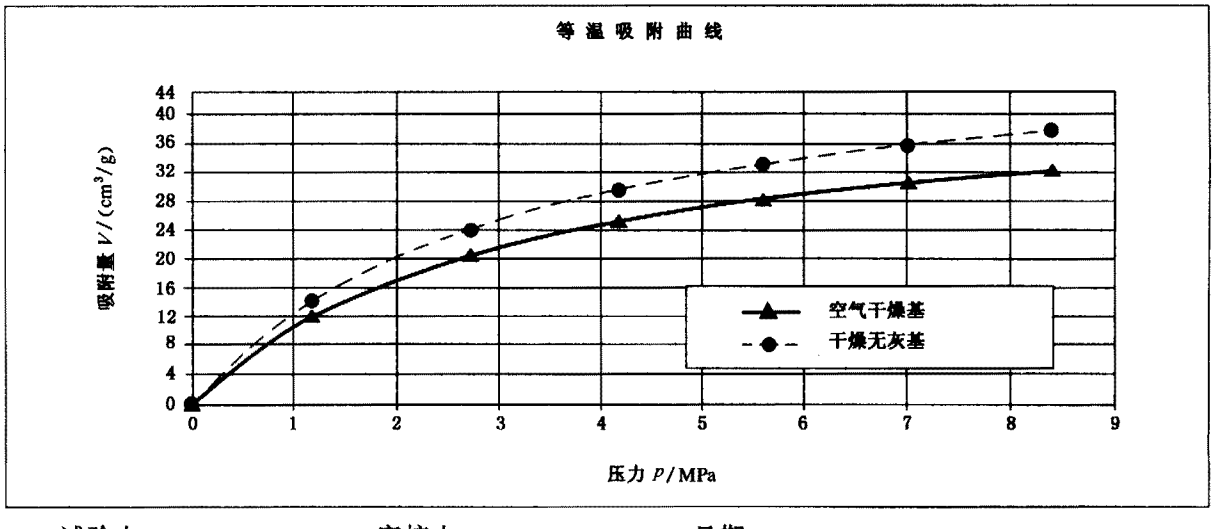
等温吸附试验报告

试验煤样特征	试验编号		送样号		采样地区	
	采样井号		煤 层		深度/m	
	样品重量 G_{ad}/g		水分 M_{ad}/%		灰分 A_{ad}/%	
	平衡水分 M_e/%		干燥无灰基样品重量 M_{def}/g			
试验条件	试验温度/℃		氦气浓度/%		甲烷浓度/%	

记录号	压力/MPa	空气干燥基			干燥无灰基		
		$V_{实测}$/(cm³/g)	$V_{计算}$/(cm³/g)	p/V	$V_{实测}$/(cm³/g)	$V_{计算}$/(cm³/g)	p/V
	0	0	0		0	0	
1							
2							
3							
4							
5							
6							

Langmuir 方程：$V=V_L p/(p_L+p)$

实验参数	Langmuir 体积(V_L)/cm³	Langmuir 压力(p_L)/MPa	相关系数
空气干燥基			
干燥无灰基			



试验人： 审核人： 日期：

标准分享网 www.bzfxw.com