

黑龙江省自然科学基金项目（E201250）资助

# 煤矿瓦斯超限水锁防治理论

张国华 / 著

Theory of Water Lock  
Preventing Gas Exceeding Limit  
about Coal Mine

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

黑龙江省自然科学基金项目(E201250)资助

封面设计

该书系采掘工程学与地质学的结合，是关于煤矿瓦斯超限水锁防治的专著。书中深入浅出地介绍了瓦斯超限水锁形成机理、防治方法及案例分析，同时对瓦斯超限水锁的防治技术进行了系统的研究和探讨，提出了许多独到的见解和方法，具有较高的理论价值和实用价值。

# 煤矿瓦斯超限水锁防治理论

国家“十一五”科技支撑计划

国家重点基础研究发展计划“煤炭资源与安全利用”重大项目

国家“863”计划重点项目

张国华 著

ISBN 978-7-5625-3070-7 · 978-7-5625-3071-4

188

中国矿业大学出版社

## 内 容 简 介

本书总结了作者近年来在瓦斯超限领域研究的最新成果。以工作面割落煤体和工作面预采煤体为背景,开展了含瓦斯煤体在外液后置侵入条件下对其瓦斯解吸的影响实验研究,证实了外液侵入过程中液置气和外液侵入后水锁现象的存在,总结了其相关规律,揭示了其产生机理,阐述了不同煤种与渗透剂优配过程及与挥发分和灰分的关系,进而从提高瓦斯抽采效率和防止工作面瓦斯超限角度出发,提出了相应工程建议。

本书可供煤矿瓦斯灾害领域从事相关研究的科技工作者及高校师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

煤矿瓦斯超限水锁防治理论 / 张国华著. —徐州：  
中国矿业大学出版社, 2014. 6

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2363 - 0

I. ①煤… II. ①张… III. ①煤矿—瓦斯超限—水锁  
效应—防治 IV. ①TD712

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第134073号

书 名 煤矿瓦斯超限水锁防治理论

著 者 张国华

责任编辑 杨 廷

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail:cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 14.75 字数 278 千字

版次印次 2014 年 6 月第 1 版 2014 年 6 月第 1 次印刷

定 价 29.80 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

人對東北工行長，真不正當與我國才數多問題待工深憂。幸而東  
方管轄高級干部有心了解，極力支持真正在此時會同各部  
委會及省直各級領導人對東北工作進行了聯合考察。這考察

是滿載着不許任何人對東北工作進行聯合考察。這考察  
，要此對東北問題作深入調查，並研究應對東北工作問題的

瓦斯超限在高瓦斯矿井生产中普遍存在,即使是在采取瓦斯抽采措施之后,它不仅是导致瓦斯灾害发生的主要潜在危险根源,而且还是制约采煤工作面乃至整个矿井生产能力正常发挥的主要因素。

工作面瓦斯超限的根本原因在于单位时间内从各个瓦斯源涌入工作面的瓦斯量,超过了利用正常通风进行携带外排的速度,从而使瓦斯浓度增高而造成的,而瓦斯的来源主要是工作面落煤和预采煤体,因此,如何降低二者的瓦斯释放量,延缓释放速度成为解决工作面瓦斯超限的关键。

“水锁”一词源于石油天然气开采界,在该领域始终被视为是降低资源开采效率和开采率的一种损害,然而从变害为利的角度来看,对煤矿瓦斯超限防治却有积极的意义。据此,作者通过多年来的实验研究,揭示了外液侵入过程中液置气现象和外液侵入后水锁现象,总结了其对瓦斯解吸的影响规律,阐释了各自产生的原因和机理,分析了水锁形成速度与煤的挥发分和灰分的关系,并从提高瓦斯抽采效率和防止工作面瓦斯超限两个关键问题出发,给出了解决问题的新思路和新途径。

第1章 主要阐明了研究背景,以及研究内容、方案、路线等。

第2章 依据实验所需的条件,介绍了自主研发的实验装置。

第3章 进行试样基本参数测定,并阐述后续各实验中所涉及的实验参数计算方法。

第4章 进行了外液侵入过程中的瓦斯解吸实验,揭示了外液侵入过程中的液置气现象,总结了相关规律。

第5章 模拟工作面预采煤体所处的瓦斯压力环境,进行了外液侵入后的含瓦斯煤体的带压瓦斯解吸实验,揭示了该条件下的瓦斯解

吸规律。

第6章 模拟工作面割落煤体所处的常压环境,进行了外液侵入后的含瓦斯煤体的常压瓦斯解吸实验,揭示了该条件下的瓦斯解吸规律。

第7章 结合第4、5、6章实验,阐释了外液侵入条件下含瓦斯煤体瓦斯解吸机理,即液置气机理和水锁机理。

第8章 从水锁形成速度角度出发,以现场取得的四种煤样和所优选的四种渗透剂为背景,开展了煤与渗透剂选择之间的交叉优配实验研究,给出水锁形成速度与煤的工业成分之间的关系。

第9章 结合瓦斯抽采实施过程,提出利用液置气来提高瓦斯抽采效率和利用水锁来防止工作面瓦斯超限的具体实施过程,给出相应的工程应用建议。

本书凝聚了本研究团队多年来的辛勤劳动和创新性学术思想,也得到了相关专家、学者和工程技术人员的思想启迪和大力支持,对他们一并表示由衷的感谢!同时,本书出版也得到了黑龙江省自然科学基金项目(E201250)的资助。

由于作者水平有限,错误和不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。同时,也恳请读者多予指导,以便开阔思维,进行后续深入研究。

**作 者**

2014年4月

1 前言	1
2 1 绪论	1
2.1 问题提出与研究意义	1
2.2 国内外研究现状综述	3
2.3 研究内容与思路、方案	18
2 2 实验装置研发设计	21
2.1 外液侵入条件下液置气实验装置设计	21
2.2 外液侵入条件下水锁实验装置设计	26
2 3 试样基本参数测定与实验参数计算	29
3.1 试样基本参数测定	29
3.2 无外液侵入条件下瓦斯解吸实验参数测定与计算	34
3.3 有外液侵入条件下瓦斯解吸实验参数测定与计算	36
3.4 有外液侵入条件下液置气实验参数测定与计算	38
2 4 外液侵入过程中瓦斯解吸实验研究	39
4.1 外液侵入过程中瓦斯解吸实验参数测定	39
4.2 外液侵入过程中瓦斯解吸实验规律	39
2 5 外液侵入后带压瓦斯解吸实验研究	49
5.1 无外液侵入条件下带压瓦斯解吸实验	49
5.2 水侵入后带压瓦斯解吸实验	51
5.3 渗透剂溶液侵入后带压瓦斯解吸实验	54
2 6 外液侵入后常压瓦斯解吸实验研究	58
6.1 无外液侵入条件下常压瓦斯解吸实验	58
6.2 水侵入后常压瓦斯解吸实验	62

6.3 渗透剂溶液侵入后常压瓦斯解吸实验	65
<b>7 外液侵入条件下含瓦斯煤体瓦斯解吸机理</b>	<b>69</b>
7.1 外液侵入过程中瓦斯解吸机理分析	69
7.2 外液侵入后水锁产生机理分析	72
<b>8 渗透剂与煤种优配实验研究</b>	<b>88</b>
8.1 煤样及渗透剂选取	89
8.2 渗透剂溶液表面张力测定	90
8.3 不同浓度渗透剂溶液与煤的表面接触角测定	91
8.4 各煤样与各渗透剂匹配结果分析	108
8.5 煤的挥发分和灰分对水锁形成速率的影响	110
<b>9 工程应用建议与展望</b>	<b>115</b>
9.1 液置气工程应用建议	115
9.2 水锁工程应用建议	117
9.3 展望	118
<b>附录 I</b>	<b>120</b>
<b>附录 II</b>	<b>146</b>
<b>附录 III</b>	<b>169</b>
<b>参考文献</b>	<b>219</b>

# 1 绪 论

## 1.1 问题提出与研究意义

自国家能源战略调整以来,瓦斯作为煤形成过程中的伴生物,已经由传统的灾害防治对象逐步转变到自然资源开采利用上来。煤层瓦斯是以 $\text{CH}_4$ 为主体的多元气体的总称(又称煤层气),是一种非常规天然气,其利用价值和资源量已被广大从事煤矿生产的工程技术人员所公认。对其进行有效开采和利用,不仅可以提高矿井安全生产程度,减少环境污染,更重要的是能够提高矿井的整体经济效益,并能够缓解国民经济和社会发展中的能源紧张问题<sup>[1]</sup>。

在瓦斯开采与利用思想指导下,我国从20世纪后期开始在煤炭生产领域全面开展瓦斯资源开采与利用方面的研究。截至目前,已有部分阶段研究成果应用于现场实际,并收到了良好的技术与经济效果,瓦斯分离技术逐步成熟和低浓度瓦斯发电技术的成功,更为瓦斯开采利用创造了条件。即便如此,在现有生产矿井中,瓦斯抽采仍未得到全面推广与应用,究其原因主要有四个方面:

一是生产矿井进行瓦斯抽采需要增加设备投资与生产环节,对于小型矿井而言,在采用通风能够解决瓦斯超限和保证安全的条件下,几乎都不再考虑增加投资,同时小型矿井的瓦斯资源量本身就少,无法实现规模利用。

二是瓦斯抽采效率和效果与抽采时间有直接关系,对于生产矿井而言,若过分追求抽采效果,将直接影响矿井正常煤炭开采,也势必会直接影响到矿井的整体经济效益,二者在时间与空间上存在相互制约的问题。

三是在瓦斯抽采期间,因受抽采效率的影响,瓦斯气源难以保证持续供应,直接导致部分设备闲置。

四是即使在采用采前预抽的条件下,部分采煤工作面仍在一定程度上存在瓦斯超限现象。

对于问题产生的第二个和第三个原因,其关键在于瓦斯抽采过程中瓦斯抽采效率和抽采率低。为解决该问题,可通过三种途径加以解决:一是因地制宜地采用适当的抽采工艺,并优化抽采钻孔布置参数<sup>[2-6]</sup>;二是提高储层自身的渗透

率<sup>[7-8]</sup>;三是提高瓦斯抽采过程中瓦斯的解吸速度。

从当前研究现状来看,国内外学者普遍集中在前两个原因方面的研究,在抽采工艺上已经基本形成了一系列较为成熟的技术体系,并在近些年的生产实践中得到了广泛应用。同时在提高储层渗透率方面也有了一定的共识,即可通过深孔松动爆破、注水压裂和水力割缝三种可选技术得以实现。深孔松动爆破在以往的研究中主要是依靠炸药爆炸产生的能量,对钻孔围岩产生震动,导致煤体内原始微裂隙进一步发生扩展、延伸、贯通,从而形成贯通裂隙网络,近年来,有些学者也相继开展了液态二氧化碳瞬间气化爆破增透技术,在现场工业试验中也取得了显著的效果,为煤层渗透率的提高开辟了又一新途径;注水压裂是利用孔内水的高压作用,使钻孔周围一定范围内的裂隙扩展、延伸和贯通,从而形成贯通的裂隙网络;水力割缝则是在煤体内利用高压水切割成缝,形成自由空间,然后利用原始积聚的弹性能释放和变形,以及矿山压力作用来破坏煤体,从而在煤体内部形成贯通的裂隙网络。

从安全性来看,注水压裂和水力割缝的安全系数比深孔松动爆破相对较高,而二者从利于瓦斯资源抽采的角度来看,注水压裂相对较好。从前苏联对煤层注水压裂现场试验来看,瓦斯抽采方面曾获得了两种截然不同的效果,并给出了两种不同的解释。对于效果较好的解释是:水力压裂中的高压破坏作用导致了煤层内部贯通裂隙网络的形成,使煤层渗透率提高,同时水在煤体表面的吸附能力强于瓦斯气体,在煤体表面形成“后入置换”,促进了瓦斯解吸,由此导致瓦斯抽采效果明显增加。对于效果差的解释是:钻孔在内水压力作用下虽然导致煤层内部裂隙网络的贯通,但因抽采时钻孔内部处于负压状态,又会导致裂隙重新闭合,使贯通的裂隙网络重新出现中断,同时水吸附在煤体表面后形成水膜,其表面张力作用下会抑制块体内部瓦斯的进一步扩散,从而导致抽采效果较差。虽然我国学者也对水力压裂进行过相关研究,但还是多集中在石油和天然气开采领域,在煤矿开采领域,显见的也主要是针对煤层注水驱气方面的瓦斯渗流研究<sup>[9-10]</sup>。

对于提高瓦斯的解吸速度,在煤矿瓦斯开采领域研究甚少,即使是研究瓦斯的解吸也多集中在不同气体的竞位吸附和零星的气置气研究,而对于液置气则目前尚属于空白。

瓦斯本身属于一种以 CH<sub>4</sub> 为主的气体,提及气、液在固体(煤体)中的吸附问题,势必要涉及石油和天然气开采领域目前的两个研究热点:

一是天然气勘探界一条得到普遍共识的规律——“有水则无瓦斯”<sup>[10]</sup>,即对于所研究的煤岩层而言,若其中存在大量水(径流水),则该煤岩层不存在瓦斯或存在的瓦斯很少。实际上该规律隐含着一个道理,即根据吸附原理<sup>[11-12]</sup>,水在

固体介质表面的吸附能力要强于气体,因此在有水的条件下,吸附在煤岩表面的吸附态瓦斯会由于水的竞争吸附而成为游离态,再通过水的携带与驱动作用而外排,从而使该煤岩层处于无瓦斯或少瓦斯的状态。

二是水锁。“水锁”一词源于石油天然气开采领域。在该领域,为了提高气体资源的抽采效率和抽采率,一般要采取水力压裂等增透措施,当水力压裂实施后,在毛细管作用下使压裂液等后置外液侵入并驻留于储层孔隙通道的端部,进而产生毛细管阻力和流体的摩擦阻力,致使渗流通道堵塞,孔内气体渗流与运移受阻,导致抽采效率和抽采率下降。简而言之,在毛细管效应作用下,这种因外液的后置侵入而造成孔隙通道堵塞,致使孔内气体渗流与运移受阻的现象称之为水锁。正因水锁能够导致气体资源开采效率和开采率降低,它就成了石油天然气开采领域中的一种损害,如何加以避免、降低和消除,自然也成了界内学者关注和研究的热点。

综合前苏联已有的关于水力压裂研究结果,以及目前石油天然气开采界研究的热点问题和已经取得的阶段性成果,我们可以得到以下几点启示:

- ① 水力压裂提高煤层的渗透率是可行的,且在压裂过程中存在液置气和液驱气现象,同时也存在水锁现象。
- ② 利用外液侵入过程中存在的液置气行为,可以加速瓦斯的解吸,从而可以解决瓦斯抽采与煤层正常开采之间在时间上相互制约的问题,即前文提及的第二个和第三个问题。

③ 在单纯依托瓦斯抽采无法将煤层瓦斯完全抽空的条件下,可利用外液侵入对储层造成的水锁损害来延缓含瓦斯煤内部残余瓦斯的外渗和扩散速度,据此可解决抽采后的煤层在开采期间工作面瓦斯超限,即前文提及的第四个问题。由于在原始煤层条件下,含瓦斯煤体内部处于气固两相相对平衡状态,煤层注水压裂中的液体属于后期侵入。

基于以上所给出的启示,2008年起,作者及团队成员以解决书中开始时所提及的瓦斯抽采与工作面正常回采在时间上相互制约,以及工作面瓦斯超限两个关键问题为目标,开展气固平衡外液侵入条件下液置气与水锁规律和机理方面的实验研究<sup>[13-23]</sup>,并从有利于促进瓦斯解吸和延缓残余瓦斯外渗两个角度出发,探索出提高瓦斯解吸速度和效率,以及减少工作面瓦斯超限的新方法,以期为提高瓦斯抽采效率和抽采率提供新思路,为防止工作面瓦斯超限开辟新途径。

## 1.2 国内外研究现状综述

20世纪70~90年代,煤层气作为国外新兴能源工业逐步发展起来。美国

煤层气资源的商业化开发利用成功,在全世界范围内产生了积极的示范作用,澳大利亚、俄罗斯、波兰、加拿大等竞相对煤层气进行开发研究,并引进美国的地面钻井开采技术,在技术领域均取得了重要进展,促进了世界煤层气工业的迅速发展。我国煤层气资源开发起步相对较晚,相关研究基础较为薄弱,同时低瓦斯压力、低渗透率、低饱和瓦斯的煤层占我国煤层的绝大多数<sup>[24]</sup>,瓦斯资源开采环境相对复杂,开采难度相对较大。

瓦斯抽采的称谓源于对瓦斯认识观念的转变,在未将瓦斯作为一种自然资源之前,始终将其视为煤矿安全生产的最大危害来加以集中抽出并排放处理,此时称为瓦斯抽放,当人们逐步将其视为一种自然资源之后,则由排放变为利用,于是便将瓦斯抽放换而称之为瓦斯抽采。前者是单纯从灾害防治的角度考虑,后者则从灾害防治和资源开采两个角度综合考虑。由此可见,现在的瓦斯抽采研究实质上就是以往瓦斯抽放研究的延续,只是研究的角度发生了转变,由排放转为抽采利用。

由于本研究涉及煤炭开采和石油天然气开采两个相关领域,因此在介绍其目前国内外研究现状时也从这两个领域分别予以介绍。

### 1.2.1 煤矿领域相关瓦斯方面的研究

结合所研究的问题,这里主要介绍煤矿领域中与之相关的瓦斯吸附解吸方面的研究现状。对于该方面的研究,从当前来看主要集中在煤层瓦斯赋存状态与瓦斯吸附解吸机理、瓦斯吸附模型、瓦斯吸附解吸影响因素、瓦斯超临界吸附、煤对多元气体吸附解吸性能等几个方面<sup>[25]</sup>。

#### (1) 瓦斯吸附解吸机理方面

瓦斯在煤体中的赋存方式主要表现为游离、吸附和吸收三种状态。游离态瓦斯主要存在于相对比较大的孔隙和裂隙之中,吸附态瓦斯主要赋存在煤体(固体)骨架的表面,吸收态瓦斯则以类似溶解态存在于固体之中。

研究表明,煤是由碳原子构成的有机固体,煤体相内的碳原子被四周的碳原子吸引,处于力学平衡状态<sup>[26]</sup>,当煤孔隙表面形成后,则表面的碳原子至少有一侧是空的,因而煤具有了表面自由能并出现受力不平衡,当孔隙中存在瓦斯气体分子时,瓦斯气体分子就被煤的表面所吸附。同时与其他多孔固体吸附剂类似,煤基块具有较大的比表面积(内表面积可达到  $100\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[27]</sup>),当气体与煤储层接触时,由于煤基质的裂隙和孔隙表面分子与内部分子受力上的差异,存在剩余表面力场,形成表面势能,使得气体分子在煤孔隙壁面上的浓度增大,也就形成了吸附现象。

固体对气体的吸附按其作用力的性质不同,可分为物理吸附和化学吸附,物理吸附时固体表面与气体之间为范德华力,物理吸附与气体在固体表面的凝结

相似,吸附时放出的吸附热较少,且物理吸附可逆。化学吸附时,在固体表面上固体分子与气体分子之间发生电子传递或原子重新排列,形成化学吸附键,吸附热近似于化学反应的热效应,一般较物理吸附热大十到几十倍,且化学吸附不可逆。早在 1955 年,D. H. Moffat<sup>[28]</sup>、R. T. Yang<sup>[29]</sup> 等提出,煤层甲烷应以物理吸附方式存在,煤对 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 的吸附也均属于物理吸附;陈昌国<sup>[30]</sup> 研究也表明,煤基块表面分子与甲烷分子之间的作用力为范德华力,属于物理吸附,同时在一 100~30 ℃ 温度范围区,现场红外光谱实验未观察到甲烷在煤中形成化学吸附,这也证明了在现有开采深度和地温条件下,煤吸附甲烷属于物理吸附。

对于甲烷在煤体表面处于单分子层吸附还是多分子层吸附问题,陈润等<sup>[31]</sup> 根据已建立的甲烷在煤表面吸附模型,采用量子化学从头计算的方法计算了煤表面甲烷吸附势能,通过势能曲线分析,指出<sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 在煤表面的吸附势能普遍高于<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>,致使<sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 与<sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 相比表现出具有优先吸附、滞后解吸的特点,同时依据计算结果进一步说明甲烷在煤表面属于单分子层吸附。

瓦斯气体分子与煤体表面的相互作用始终处于一种动态平衡状态,瓦斯吸附是一个放热过程,而瓦斯解吸则是一个吸热过程。张遂安等<sup>[32]</sup> 从物理化学和界面化学以及现代煤层气吸附理论出发,通过系统的煤对甲烷气体吸附解吸机理及可逆性物化模拟实验,进一步求证了煤对甲烷气体吸附与解吸可逆性问题,明确提出煤对气体分子的物理吸附特性决定了吸附与解吸的可逆性,吸附在煤内表面的甲烷被解吸需要一定的能量,以摆脱煤表面与甲烷分子之间的范德华力,因此解吸过程会不同程度地滞后于吸附。通过对大量煤层气含量测定数据、等温吸附/解吸数据以及实际生产数据的深入分析<sup>[33]</sup>,表明煤层气吸附和解吸作用存在着本质的差异,这种差异主要表现在作用过程、条件、时间及类型等方面。文献[22]首次提出煤层气解吸作用类型分类原则和分类方案,即分为降压解吸、升温解吸、置换解吸和扩散解吸四种类型,并指出在煤层气开采过程中的煤层气解吸作用只能是物理解吸,而不可能是化学解吸作用,同时指出置换解吸的本质是未被吸附的水分子或其他气体分子为争取达到动态平衡而置换了处于吸附态的甲烷分子的位置,从而使原来呈吸附态的甲烷分子变为游离态,而且这种不同组分的竞争吸附过程,也普遍存在于煤层气开采过程中。

张力等<sup>[34]</sup> 以大块煤为实验煤样,研究了块煤吸附瓦斯过程中瓦斯压力随时间的变化关系,并得出了煤对瓦斯的吸附过程是一个渗流—扩散的动力过程的结论。通过对煤吸附特性的研究<sup>[35]</sup>,在阐述煤体自身地质结构特点基础上,进一步描述了煤吸附瓦斯的整个过程是一个渗流—扩散、吸附—脱附的综合过程,包括渗流、外扩散、内扩散、吸附、脱附、内孔中瓦斯气体分子的反扩散和煤基质外表面反扩散七个过程,同时也指出微孔充填理论能更准确地描述煤吸附瓦斯

量,并阐述了煤的吸附能力不仅受煤自身性质所制约,还受温度、湿度、气体成分以及粒度等许多外部因素的影响,进一步细化了瓦斯在煤层中的赋存状态。降文萍<sup>[36]</sup>则从微观角度,利用量子化学计算了单个苯环以及添加了羧基、醛基、羟基、甲基和亚甲基后的煤结构单元与甲烷分子的吸附作用能,并通过计算分析指出:煤中含氧官能团会降低煤结构与甲烷的吸附作用,从而降低了煤对甲烷的吸附能力,而煤中脂肪侧链则会增大煤结构与甲烷的吸附作用,从而提高了煤对甲烷的吸附能力。

对于瓦斯是否以固溶状态存在,目前仍存在争议。煤的孔隙结构是煤的物理结构的主要部分,与其他多孔吸附剂一样,煤的吸附特性很大程度上取决于其孔隙结构,前苏联学者艾鲁尼利用电子显微技术和 X 射线衍射结构分析,指出瓦斯分子以填隙、置换、渗入等方式固溶于煤中形成固溶体<sup>[37]</sup>,而我国的一些学者采用现场红外光谱测定仪,在一100~30 °C 温度范围内未能观测到固溶体的存在<sup>[38]</sup>。

## (2) 瓦斯吸附模型方面

关于瓦斯吸附模型方面的研究主要集中在单分子层吸附和多分子层吸附,以及模型的适用性及修正完善上。当前在研究煤对气体吸附时,以 Langmuir 单分子层定位吸附模型应用最为普遍。该模型由 Langmuir 于 1918 年提出,后来其针对多组分单分子层吸附又提出了扩展的 Langmuir 方程。1928 年,由 Brunnuer、Emment 和 Teller 三人在单分子层吸附理论基础上提出了多分子层吸附理论模型。1947 年,Rubinin 和 Radushkevich 提出了半经验方程,用来表征微孔固体吸附体系,也称为微孔填充理论,该理论适合于孔径较小的物质,在煤的吸附研究中也有一定的应用<sup>[39]</sup>。

然而,对不同的吸附模型的适用性,不同的学者有不同的结论和观点。1985 年,K. S. W. Sing<sup>[40]</sup> 和 J. Rouquerol 等<sup>[41]</sup> 在 BDDT 五种吸附类型的基础上,在多孔固体超临界吸附研究中引入了毛细凝结概念,并发现了吸附—解吸滞留回环;M. D. Donohue<sup>[42]</sup>、E. O. Kraemer<sup>[43]</sup>、C. Sangwichien 等<sup>[44]</sup> 先后提出了吸附—解吸的经典通道模型、墨水瓶理论和晶格密度函数理论,对滞留回环进行了理论解释;刘常洪等<sup>[45]</sup> 通过对煤的吸附—解吸研究先后也发现了滞留回环现象;张晓东等<sup>[46]</sup> 在对低变质程度平衡水煤样进行甲烷气体等温吸附实验中发现,随着压力的增加,出现吸附量降低的现象。以上这些现象用传统的 Langmuir 单分子层吸附理论无法解释,于是 P. J. Crosdale<sup>[47]</sup> 和赵志根<sup>[48]</sup> 等对复杂孔隙结构的煤对气体的吸附为单分子层吸附提出质疑。刘常洪等<sup>[49]</sup> 则对 Langmuir 吸附模型的适应性进行了实验研究,认为不同的煤岩类型中,镜煤的等温吸附实验结果最为符合 Langmuir 等温吸附曲线,且高煤阶较比中、低煤阶

煤的 Langmuir 方程的拟合程度高;于洪观等<sup>[50]</sup>利用 SPSS 软件对 Langmuir、Freundlich、Langmuir-Freundlich、Toth、扩展 Langmuir、BET、D-R、D-A 等八个模型以及三个曲线方程对晋城和潞安两个煤矿的煤吸附甲烷实验数据进行拟合,指出这些模型和方程对甲烷实验数据都拟合较好,相比较而言,D-A 对煤吸附甲烷等温线拟合程度最好,Langmuir 模型则拟合程度不高。

在模型应用方面,赵志根等<sup>[48]</sup>从煤的微观结构出发,详细阐述了煤吸附甲烷的模型,并指出 Langmuir 单分子层吸附模型并不能完全真正来描述煤吸附甲烷的特点,但由于单分子层吸附模型的吸附等温线和煤吸附甲烷的吸附等温线都表现为 I 型,因此在煤吸附甲烷的研究中应用 Langmuir 方程仍是可行的,并被学者们广泛采用。张群等<sup>[51]</sup>从当前等温吸附模型中存在的问题入手,以暗褐煤、气煤、焦煤、贫煤、无烟煤和超变无烟煤为对象,进行了不同温度下的高压等温吸附实验,并应用吸附势理论,研究了煤的甲烷吸附特征曲线的形态特点,推导出了新的煤吸附甲烷的温度—压力综合吸附模型,并相应给出模型中的特征常数求取方法。邓英尔等<sup>[52]</sup>按照毛细管模型与单分子层作用模型,推导出了煤层气—固界面作用与煤层介质渗透率的关系,探讨了煤层气—固界面作用对低渗透率和高渗透率煤层介质中气体渗流的影响,指出煤层气—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孔径大小成反比,并揭示了低渗透率煤层气解吸困难、开采难度大的原因和机理。谢建林等<sup>[53]</sup>从 Gibbs 关于吸附的定义出发,结合 Langmuir-Freundlich 方程描述了甲烷吸附的超临界吸附等温线模型,并将其应用于静态容积法测试的煤吸附甲烷的吸附等温线数据回归之中,取得了满意的效果,同时还分析了煤表面自由能的形成过程和特点,进一步根据表面化学原理计算了煤的表面自由能及对 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 的吸附能力,指出在瓦斯抽采过程中可以利用 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的竞争性吸附来提高甲烷的抽采率。张冬丽等<sup>[54]</sup>在分析目前国内外描述煤层气开采数学模型存在问题的基础上,提出了一种能够真实反映气体解吸真实情况的数学模型,并通过实例计算分析了煤层气解吸的主要机理,指出超饱和煤层是游离气和气体解吸的累加作用,饱和、欠饱和煤层在开采过程中控制了区域内两相区的逐渐扩大,且在欠饱和煤层高于临界解吸压力的区域内没有解吸现象,从而导致气体产量低。

(3) 瓦斯吸附解吸影响因素方面  
影响煤对瓦斯吸附解吸的因素主要有煤阶(煤的变质程度)、孔隙分布与块体粒度、瓦斯压力、温度、水分。

在煤的变质程度影响方面,P. Gamson 等<sup>[55]</sup>从煤岩组分的角度实验测定了煤岩组分对瓦斯解吸速率的影响,指出由孔隙较大的丝质体组成的暗淡煤具有快速解吸特性,吸附时间短,而以微孔为主的光亮煤的吸附时间长。C. Laxmi-

narayana 等<sup>[56]</sup>对鲍恩盆地煤岩研究后,认为暗淡煤通常比光亮煤有更快的解吸速率,前者常是后者的 2~3 倍,暗淡煤中以高挥发分含量的煤解吸速率最快,其解吸速率随着煤阶的增高而降低,直至达到低挥发分烟煤而变得稳定,光亮煤的解吸速率同样随着煤阶的增高而降低,但其降低的趋势没有暗淡煤明显。李景明等<sup>[57]</sup>在统计大量不同煤阶煤岩实测解吸数据基础上,对煤岩储集层的解吸率、吸附时间及其影响因素进行了较全面的分析,指出吸附时间可以定量表示解吸速率的大小;煤岩吸附时间变化范围较大,不同地区差别明显,煤岩吸附时间可反映煤层气的可采性;吸附时间受煤层沉积环境、煤岩组分、煤岩类型、温度、煤阶、灰分含量、挥发分含量、煤岩结构与几何形态等影响,各因素对煤岩吸附时间的影响程度不同,同时还受解吸测试数据精确性的影响。叶欣等<sup>[58]</sup>通过实验解吸数据以及实验区块生产排采的实际情况,发现煤层甲烷解吸过程绝不是单一下降的过程,高煤阶经历了快速下降到升高再到下降的过程,出现一个波峰,低煤阶煤的解吸则出现两个波峰,二者之间有较大的差别。同时指出解吸过程中解吸量在快速下降后又升高的主要原因是煤基质收缩效应和自我调节效应,其本质原因是高低煤阶不同的分子结构特征以及孔隙、裂隙、割理发育特征差异所致。陈振宏等<sup>[59]</sup>从煤层气地质研究及勘探评价的角度,通过实验研究了高、低煤阶煤层气吸附和解吸特征的根本性差异,并深入剖析了该差异的形成机制,指出高煤阶煤层气藏吸附平衡时间长且较分散,初期相对解吸百分率与相对解吸速率低;低煤阶煤层气藏吸附平衡时间短而集中,初期相对解吸百分率与相对解吸速率高。导致这种差异的主要原因在于二者化学分子结构、物理结构及显微组分存在差异,从而使高煤阶煤层气藏开发难度较大,而低煤阶煤层气藏开发相对较容易。苏现波等<sup>[60]</sup>通过探讨平衡水分下煤的吸附能力与煤阶的关系,指出随煤阶的增高,煤的吸附能力先后经历了四个阶段:快速增加阶段( $R_0 < 1.3\%$ )、缓慢增加阶段( $R_0$ 介于  $1.3\% \sim 2.5\%$  之间)、达到极大值阶段( $R_0$ 介于  $2.5\% \sim 4.0\%$  之间)和降低阶段( $R_0 > 4.0\%$ ),这种变化与煤化作用跃变完全对应,煤化作用控制了煤的孔隙度和表面化学性质,进而控制了煤层气的赋存空间和煤的亲甲烷能力。谢勇强<sup>[61]</sup>以等温吸附与解吸实验为手段,对低阶煤煤层气进行吸附和解吸实验研究,依据实验室测定数据,结合对低阶煤的基本结构特征和吸附特征的理论研究,对低阶煤储气特征和低阶煤煤层气的解吸特性进行了详细分析,指出低阶煤孔隙结构特征以大孔和中孔为主,小孔和微孔为辅,这种结构特点导致低阶煤具有高渗透性、低吸附性的特点;低阶煤吸附甲烷的能力相对中、高阶煤要低,但具有较好的游离气储集能力;低阶煤对甲烷的吸附和解吸表现出非可逆性。同时谢勇强也对原有计算临界解吸压力和理论采收率的公式进行了修正,获得了适合计算低阶煤煤层气临界解吸压力和理论采收率的公式。

在孔隙分布与块体粒度影响方面,魏建平等<sup>[62]</sup>利用自行设计的瓦斯解吸测定实验装置,通过取样粉碎、干燥、脱气、注气、吸附平衡、卸压至大气压力、解吸测定等环节,测定出了不同破坏程度煤的瓦斯解吸速度曲线,指出了煤的粒度对瓦斯解吸速度的影响。张天军等<sup>[63]</sup>以取自下峪口和崔家沟两个高瓦斯矿井的五种煤为实验样本,在等温条件下测定了其煤样粒径对煤吸附甲烷吸附影响的相关数据,分析指出:在0.096~0.15 mm范围内,随着粒径的变小,煤吸附甲烷的吸附量增大,且吸附量与比表面积成正比线性关系;粒径小于0.045 mm时,煤的孔隙表面积部分被破坏,较大程度地减小粒径对增大总比表面积不会有明显影响,因此也不会使吸附量有明显的增加。李小彦等<sup>[64]</sup>针对煤储层吸附时间参数,分析了同一煤层、同一口井不同煤组和煤层、不同几何形态煤样、不同煤体结构煤层的吸附时间参数的变化特征,指出块状几何形态的煤最有利于瓦斯开采,也是最理想的瓦斯开采层。霍永忠<sup>[65]</sup>利用ASAP2000比表面积仪对八个取自江西不同矿区的中高阶煤样进行解吸实验,通过煤样烘干、脱气、注气、降压解吸等环节获得了煤储层等温吸附解吸曲线,得出由于微孔的封闭性阻碍了压差在煤储层内的有效传递,从而降低了煤层气的解吸量和解吸效率;小孔和微孔孔容与比表面积的分布决定了煤层解吸过程的阶段性;煤阶提高、镜质组含量增高,均使微孔孔容与比表面积增加,并使煤层气解吸效率降低的结论。马东民等<sup>[66]</sup>以山西晋城寺河煤矿、陕西韩城象山煤矿、新疆六道湾煤矿煤样为基础,利用液固吸附的一般实验发现煤的孔隙分布不均匀,中高阶煤以0.8~15 mm孔径为主,小孔径表面曲率变化较大。同时指出,解吸与吸附过程在气体体积量上不相等,表现为解吸过程的最大含气量小于吸附过程的最大含气量,解吸量的计算应采用解吸过程的Weibull方程计算,且不同变质程度煤的最大解吸量分布在不同的压力段。魏建平等<sup>[62]</sup>为了研究构造煤的瓦斯解吸过程,通过煤样干燥、真空脱气、注气平衡、解吸测定等过程,并通过实验数据分析指出:无论煤的粒度多大,煤的解吸瓦斯总量随时间的变化曲线都是单调递增的有上限的曲线,曲线的上限就是单位质量煤吸附的总瓦斯量;无论瓦斯吸附平衡压力多大,煤的瓦斯解吸量与时间的关系曲线也总是有上限单调递增函数,上限为煤在空气中的可解吸瓦斯含量;在相同温度、粒度、平衡压力等条件下,构造煤的破坏程度越高,其对应的初始瓦斯解吸速度就越大,卸压瞬间大量瓦斯涌出,解吸速度衰减快。

在瓦斯压力影响方面,马京长等<sup>[67]</sup>研究指出,等温条件下煤对甲烷气体的吸附量与压力成正相关关系,在不同压力区间,气吸附量的增加速度不尽相同,在某区间内甲烷的吸附量急剧上升,呈近似线性增加,此后吸附量增加速度变缓,最后趋于稳定即达到吸附饱和状态。张庆玲等<sup>[68]</sup>通过实验,分析了压力对四种不同变质程度煤(气煤、焦煤、贫煤、无烟煤)的吸附性能的影响,认为在

8 MPa压力下,各煤级煤吸附基本达到饱和,且达到饱和的压力顺序为气煤>焦煤>贫煤>无烟煤。

在温度影响方面,郭立稳等<sup>[69]</sup>在煤与瓦斯突出模拟实验的基础上,通过实验研究了煤吸附瓦斯过程中温度的变化,进一步证实煤体吸附瓦斯的过程为放热过程,煤体吸附不同的瓦斯时放出的热量不同,表现为吸附 CO<sub>2</sub>时最大、CH<sub>4</sub>次之,N<sub>2</sub>最小,煤对其吸附能力越强的瓦斯,吸附时放出的热量越大,对于同一种瓦斯,吸附的瓦斯压力越大,即瓦斯吸附量越大,吸附过程放出的热量越大。牛国庆等<sup>[70]</sup>为了寻找煤与瓦斯突出过程中的能量转移关系,利用煤与瓦斯突出模拟装置,通过实验测定了煤吸附和解吸瓦斯过程中温度变化,在得出瓦斯吸附属于放热过程基本规律的基础上,通过数据分析指出:在吸附和解吸过程中,温度变化幅度随压力变化幅度的增加而增加,吸附能力越强的瓦斯,在被吸附时放出的热量越多,解吸时吸收的热量也越多。张天军等<sup>[71]</sup>以取自陕西韩城矿区下峪口煤矿和焦坪矿区崔家沟煤矿的三种含气量较高的煤样为对象,通过吸附常数实验测定了不同温度下吸附甲烷的等温线,相应拟合出了温度与 Langmuir 吸附常数  $a$  的曲线方程,并利用计算煤表面能的方法,推导出了温度与 Langmuir 吸附常数  $b$  的关系,指出: $a$  随温度的增大而减小,吸附量越大的煤样, $a$  随温度变化越剧烈; $b$  与温度的关系依赖于吸附温度  $T$ 、吸附平衡时的压力  $p$ ,以及煤自身物理性能所决定的常数  $k$ ;在一定温度范围内,温度对吸附常数的影响可以用具体的函数关系式表示。梁冰<sup>[72]</sup>通过实验,研究了不同温度和瓦斯压力条件下煤的瓦斯吸附性能变化规律,得出了温度和瓦斯压力变化时煤的瓦斯吸附曲线以及吸附常数随温度变化数学关系式,并阐述了温度对煤的瓦斯吸附性能影响。这些研究无疑指明,提高煤层温度有利于促进瓦斯的解吸。

在煤体水分影响方面,张力等<sup>[73]</sup>通过理论分析,在阐述煤吸附瓦斯气体的本质、影响煤吸附量的主要因素以及吸附瓦斯气体的过程等基础上,分析了煤体瓦斯解吸扩散的主要形式和影响煤体瓦斯扩散速度的主要因素,指出煤体中水分增加会使瓦斯吸附量减小,源于水分子在煤体孔隙表面形成吸附水膜,使瓦斯气体渗透通道面积减少,因而使得瓦斯气体在煤体中渗透率降低。J. I. Joubert<sup>[74]</sup>等研究发现,对于含瓦斯煤而言,只有在未达到临界水分含量时,水分含量的增加才会使甲烷的吸附量降低,超过临界水分含量时,水分的增加则不再影响煤层对甲烷的吸附量。张时音等<sup>[75]</sup>分别对干煤样、平衡水煤样和注水后的煤样进行了甲烷吸附实验研究,发现煤中气态水分越高,可能占据的有效吸附位就越多,煤的瓦斯饱和吸附量就会降低。叶建平<sup>[76]</sup>、张群<sup>[77]</sup>、傅雪海<sup>[78]</sup>等对不同变质程度的平衡水煤样进行吸附特性研究,发现了干煤样的 Langmuir 体积随煤化程度的变化呈“三段式”演化模式,平衡水煤样的 Langmuir 体积则呈“两段