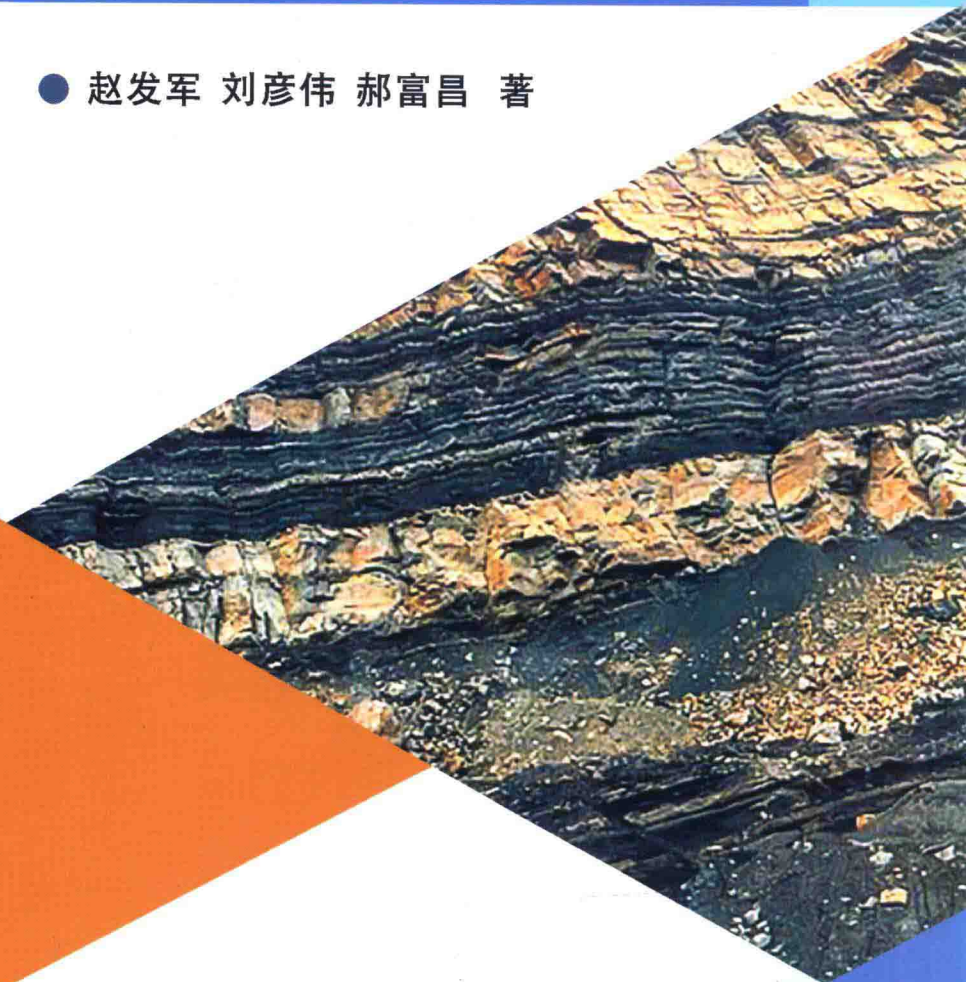


煤岩瓦斯流动 及 瓦斯抽采

● 赵发军 刘彦伟 郝富昌 著



西安地图出版社

煤岩瓦斯流动及瓦斯抽采

赵发军 刘彦伟 郝富昌 著

 西安地图出版社

图书在版编目(CIP)数据

煤岩瓦斯流动及瓦斯抽采 / 赵发军, 刘彦伟, 郝富昌
著. —西安: 西安地图出版社, 2016. 6

ISBN 978 - 7 - 5556 - 0275 - 0

I. ①煤… II. ①赵… ②刘… ③郝… III. ①煤
岩—瓦斯渗透 ②煤岩—瓦斯抽放 IV. ① TD712

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 156269 号

著作人及著作方式: 赵发军 刘彦伟 郝富昌 著
责任编辑: 王兴华

书 名: 煤岩瓦斯流动及瓦斯抽采

出版发行: 西安地图出版社

地址邮编: 西安市友谊东路 334 号 710054

印 刷: 西安牵井印务有限公司

规格开本: 787mm × 1092mm 1/16

印 张: 13.75

字 数: 323 千字

印 数: 0001—1000

版 次: 2016 年 8 月第 1 版 2016 年 8 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978 - 7 - 5556 - 0275 - 0

定 价: 30.00 元

版权所有 侵权必究

凡购本社图书, 如有印装问题, 请联系发行部调换。

服务热线: 029 - 87604375

前 言

煤层气开发设备和技术的发展,使从煤层中抽采出越来越多的瓦斯成为可能。2011年我国煤矿瓦斯(煤层气)的抽采量为 $1.15 \times 10^{10} \text{ m}^3$,其中煤矿井下抽采量为 $9.2 \times 10^9 \text{ m}^3$;2012年煤矿瓦斯(煤层气)的抽采量为 $1.41 \times 10^{10} \text{ m}^3$,其中煤矿井下抽采量为 $1.14 \times 10^9 \text{ m}^3$;随着瓦斯(煤层气)抽采量和煤矿井下抽采量先后超过百亿立方米,国家对瓦斯抽采越来越重视,煤矿瓦斯也成为一种有开发前景的新清洁能源。十二五期间,我国建成了沁水盆地和鄂尔多斯盆地东缘煤层气产业化基地,建成了36个年抽采量超1亿立方米的矿区,2015年国家能源局对外公布的《煤层气勘探开发行动计划》提出,2020年煤层气抽采量计划达400亿立方米,其中煤矿瓦斯抽采达200亿立方米。

从煤层中抽采瓦斯不但可获得能源,还可基本上解决和缓解煤矿瓦斯灾害防治的难题,杜绝和减少煤与瓦斯突出、瓦斯积聚、瓦斯爆炸等事故的发生。渗透率 $1 \sim 4 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ 是煤层气开发较好的区间,但我国煤层的渗透率普遍偏小,伴随煤矿瓦斯(煤层气)作为新能源进行开发,越来越迫切的需要研究和解决从低透气性煤层中抽采瓦斯的一系列技术和装备问题。

本书以煤的结构、煤层瓦斯的来源、影响煤层瓦斯含量的因素,以及度量煤层瓦斯大小的参数和表征煤层瓦斯流动能力的参数测定方法为基础,以达西定律、菲克定律、煤岩层变形破坏和瓦斯流动为出发点,研究钻孔发生瓦斯喷孔的外界条件、钻孔周边应力场和渗流场演化、抽采钻孔失效原因;研究外力强化措施进行煤层强化抽采的主要参数、煤层瓦斯含量的快速获取方法,以及进行地面和井下瓦斯抽采时的关键参数。建立了钻孔瓦斯喷孔的模型,分析了外力作用下煤层中裂隙和裂缝的发生和发展,完善和发展了煤层瓦斯含量快速测定技术,确定了采用底板巷进行井下瓦斯抽采时底板巷的合理空间位置。丰富和发展了煤层瓦斯流动理论,为煤层瓦斯(煤层气)的抽采提供了技术支撑。

全书共分为五章,第一章和第二章由河南理工大学刘彦伟、郝富昌共同撰写,第三章由河南理工大学郝富昌、赵发军共同撰写,第四章和第五章由河南理工大学赵发军撰写,书中部分插图由刘泉和于兴腾二位研究生绘制。全书由赵发军统一审核、定稿。

本书的出版将推动煤层瓦斯流动理论的发展,有利于促进煤层瓦斯抽采,改善煤矿安全状况;也会促进低渗透率煤层进行地面煤层气开发的相关理论研究。本书得到了河北省矿井灾害防治重点实验室开放基金(KJZH2014K05)和国家自然科学基金(51404099;51374095)的资助,在此一并致以诚挚的感谢!

受作者水平所限,书中难免有错误或不足之处,恳请批评指正,不胜感谢。

目 录

第一章 煤的结构及孔隙特征	1
1.1 煤的结构	1
1.1.1 煤岩的分类	1
1.1.2 煤的分子结构	8
1.2 煤中的孔隙及特征	11
1.2.1 煤岩中的孔隙	11
1.2.2 煤岩的渗透特征	14
第二章 煤层瓦斯赋存	17
2.1 瓦斯的形成及性质	17
2.1.1 瓦斯的来源	17
2.1.2 瓦斯的性质	22
2.2 煤层瓦斯参数	26
2.2.1 煤层瓦斯压力和含量	26
2.2.2 评价煤层可抽采性的参数	33
2.3 影响煤层瓦斯含量的因素	42
第三章 煤层瓦斯流动	44
3.1 煤层瓦斯流动场分类	44
3.1.1 瓦斯涌动的启动压力	44
3.1.2 流场空间形态分类	46
3.2 瓦斯流动理论及模型	53
3.2.1 描述流体质点运动的方法	53
3.2.2 渗流定律	55
3.2.3 菲克定律	59
3.2.4 瓦斯的吸附和解吸	60
3.3 抽采钻孔煤壁的形变和破坏	65
3.3.1 钻孔煤壁的受力模型	65
3.3.2 瓦斯喷孔原因	72
3.4 受力煤体的渗流参数演化	79
3.5 瓦斯抽采孔失效原因	82

第四章 地面瓦斯抽采方法	86
4.1 煤层瓦斯流动的动力	86
4.2 煤层瓦斯含量的快速获取	117
4.3 瓦斯储量的评价	150
4.4 地面钻井和瓦斯抽采技术	155
第五章 井下瓦斯抽采	169
5.1 井下瓦斯抽采现状	169
5.2 穿层孔瓦斯抽采	170
5.2.1 穿层钻孔预抽瓦斯时底板巷的布置	171
5.2.2 穿层钻孔设计	183
5.3 顺层孔瓦斯抽采	193
5.4 抽采钻孔的其他形式	204
参考文献	208

第一章 煤的结构及孔隙特征

1.1 煤的结构

1.1.1 煤岩的分类

(1) 煤的岩相组成

煤岩学研究的方法可分为宏观方法和微观方法两大类。宏观方法主要采用肉眼或放大镜观察煤岩,根据煤岩的颜色、条痕色、硬度、断口等识别煤岩的类型、判定煤岩的性质。微观方法采用各类显微镜研究煤岩光片,主要的光片包括煤光片和粉光片等,通过分析对比透射光、普通反射光或油浸反射光下光片的颜色、形态、突起、反光性和结构等识别煤岩组分、判读煤岩性质。

宏观煤岩组分包括镜煤(Vitrinite)、亮煤(Clarinite)、暗煤(Durinite)和丝炭(Carbon filament),其中的镜煤和丝炭是简单的宏观煤岩组分,亮煤和暗煤较复杂。镜煤的颜色一般为深黑、光泽强,是煤中颜色最深和光泽最强的成分。它质地纯净,结构均一,具贝壳状断口和内生裂隙;镜煤性脆,易碎成棱角状小块。在煤层中,镜煤常呈凸透镜状或条带状,条带厚为毫米级至厘米级,有时呈线理状存在于亮煤和暗煤之中。镜煤的显微组成比较单一,是一种简单的宏观煤岩成分。丝炭的外观像木炭,颜色灰黑,具明显的纤状结构和丝绸光泽,丝炭疏松多孔,性脆易碎,能染指。在煤层中,丝炭常呈扁平透镜体沿煤层的层理面分布,厚度多为毫米级,有时能形成不连续的薄层,个别地区的丝炭层的厚度可达厘米级。丝炭也是一种简单的宏观煤岩成分。丝炭的孔隙度大,吸氧性强,故丝炭多的煤层易发生自燃。亮煤的光泽仅次于镜煤,一般呈黑色,较脆易碎,断面比较平坦,比重较小。亮煤表面隐约可见微细层理,亮煤有时有内生裂隙,但在煤层中亮煤是最常见的宏观煤岩成分,常呈较厚的分层,有时甚至组成整个煤层。暗煤的光泽暗淡,一般呈灰黑色,致密坚硬,比重大,韧性大,不易破碎,断面比较粗糙,一般不发育内生裂隙。在煤层中暗煤是常见的宏观煤岩成分,常呈厚薄不等的分层。

按宏观煤岩成分的组合及其反映出来的平均光泽强度,可划分为4种宏观煤岩类型,即光亮型煤、半亮型煤、半暗型煤和暗淡型煤。各类型的特征:①光亮型煤主要由镜煤和亮煤组成(>80%),光泽很强,成分比较均一,常呈均一状或不明显的线理状结构。内生裂隙发育,脆度较大,容易破碎。光亮型煤的质量好,煤化程度中等的光亮型煤是最好的冶金焦用煤。②半亮型煤中亮煤和镜煤占多数(50%~80%),含有暗煤和丝炭。光泽强度比光亮型煤稍弱。由于各种宏观煤岩成分交替出现,常呈条带状结构,具棱角状或阶梯状断口。③半暗型煤中镜煤和亮煤含量较少(50%~20%),暗煤和丝炭含量较

多,光泽比较暗淡,常具有条带状、线理状或透镜状结构。半暗型煤的硬度、韧性和比重都较大,多数质量较差。④暗淡型煤中镜煤和亮煤含量很少(<20%),以暗煤为主,有时含较多的丝炭。光泽暗淡,不显层理,块状构造,呈线理状或透镜状结构,致密坚硬,韧性强,比重大。暗淡型煤的质量多数较差,但含壳质组多的暗淡型煤的质量较好。

煤的显微组分(Maceral, Micropetrological Unit)包括有机显微组分和无机显微组分。无机煤岩组分是一些无机成分和矿物质,可分为三大类:原生矿物、次生矿物和后生矿物;无机煤岩组分主要有黏土矿物(高岭石、伊利石、蒙脱石)、碳酸盐矿物(菱铁矿、方解石、铁白云石)、硫化物(黄铁矿、白铁矿)、氧化物和氢氧化物(石英、褐铁矿、硬水铝石)、盐类(磷酸盐、硫酸盐、氯化物、硝酸盐)、重矿物和痕量元素(锆石、电气石、石榴子石、金红石、橄榄石等)。腐植煤的有机显微组分包括:镜质组(Vitrinite)、惰质组(Fusinite)和壳质组(Liptinite)。镜质组透射光下呈橙红色,透明或半透明,较均一,不含或少含矿物质,见垂直裂纹;普通反射光下呈灰色,油浸反射光下呈深灰色,无突起;一般认为镜质组由植物的茎秆、根、叶等木质素、纤维素经过煤化作用形成,是腐植煤中最主要的显微组分。惰质组也叫丝质组,包含干馏过程中具有惰性、半惰性的显微组分,透射光下呈黑色,不透明;反射光下突起高,呈白色,油浸反射光时呈亮白色到黄色;惰质组的原始物质与镜质组相同,经丝质化作用形成,惰质组的氢含量和挥发分最低,碳含量最高,一般热解时不溶解、无粘结性、不易液化。壳质组也叫稳定组,透射光下透明到半透明,呈浅黄色或橙红(深红)色,轮廓清晰,外形特殊;普通反射光下大多有突起,呈深灰色,油浸反射光下为灰黑色或黑灰色;壳质组是成煤植物中生物化学稳定性最强的部分,由植物的繁殖器官(花粉壁的壳质、孢子)及保护器官经煤化作用形成,壳质组热解时大部分变为气体和焦油。

根据凝胶化程度的不同,镜质组可细分为结构镜质体、无结构镜质体和碎屑体。壳质组中常见组分有孢子体、花粉体、树脂体、角质体、木栓体等。而煤中也存在过渡性组分半镜质组、半惰性组。

煤不是结晶体,但研究证明煤是一种有光性的物质,表现为一轴负光性或具有与二轴光性矿物相似的特征。

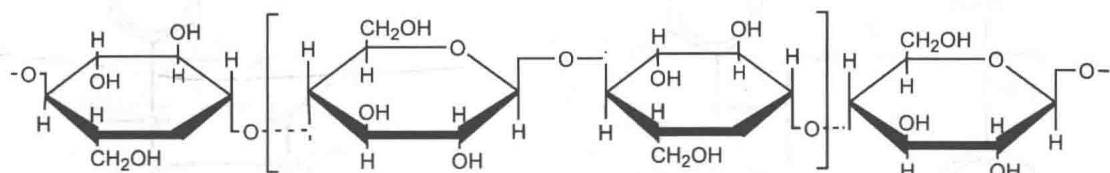
(2) 煤岩的成分

煤是由植物遗体(Plant Debris)经过生物化学作用(Biochemical Reaction)和物理化学作用(Physical-Chemical Reaction)演变而成的沉积有机岩(Sedimentary Organic Rock)。植物的有机族化学组成可以分为4类:糖类及其衍生物、木质素、蛋白质和脂类化合物,这4类有机族化学组成在藻类、蕨类、草类和树木等常见植物的成分含量见表1-1。

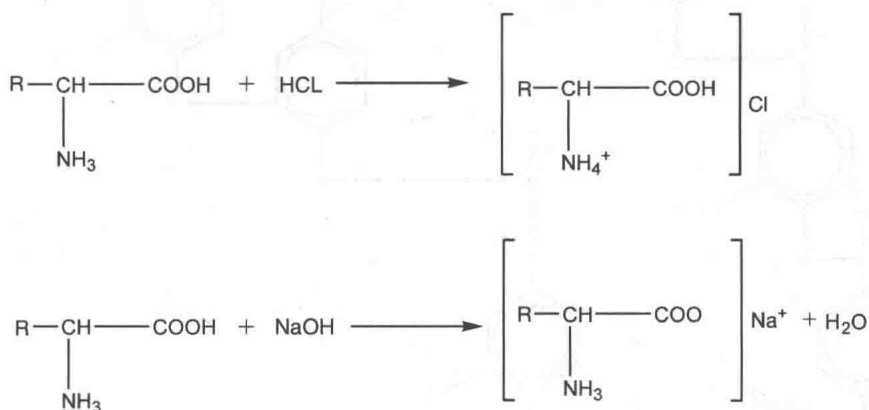
表 1-1 植物的主要有机组成

植物	碳水化合物(%)	木质素(%)	蛋白质(%)	脂类化合物(%)
绿藻	30~40	0	40~50	10~20
苔藓	30~50	10	15~20	8~10
蕨类	50~60	20~30	10~15	3~5
草类	50~70	20~30	5~10	5~10
阔叶树	60~70	20~30	1~7	1~3

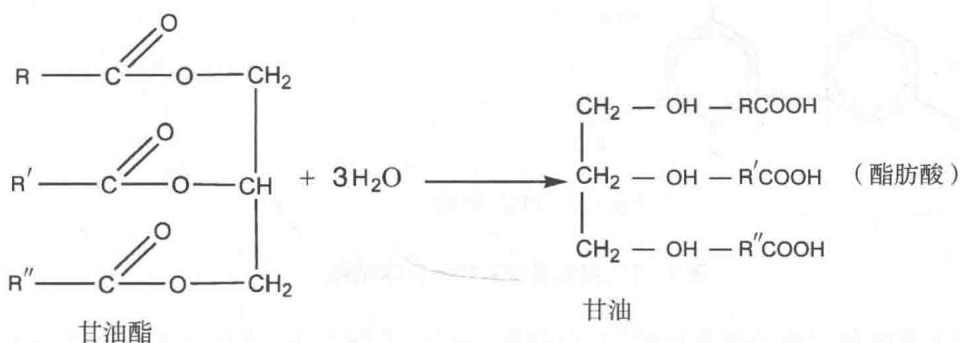
从表 1-1 可知植物中的碳水化合物含量随植物等级的增高而上升,植物中的蛋白质和脂类化合物含量随植物等级的增高而下降。木质素在高等植物中的含量保持相对稳定。植物在成煤过程中,其有机族化学组成决定了煤的成分。同时植物的有机组分结构在一定程度上决定了煤岩的结构,4 类植物有机族化学结构见图 1-1。



糖类及其衍生物有机族化学结构



蛋白质有机族化学结构



酯类有机族化学结构

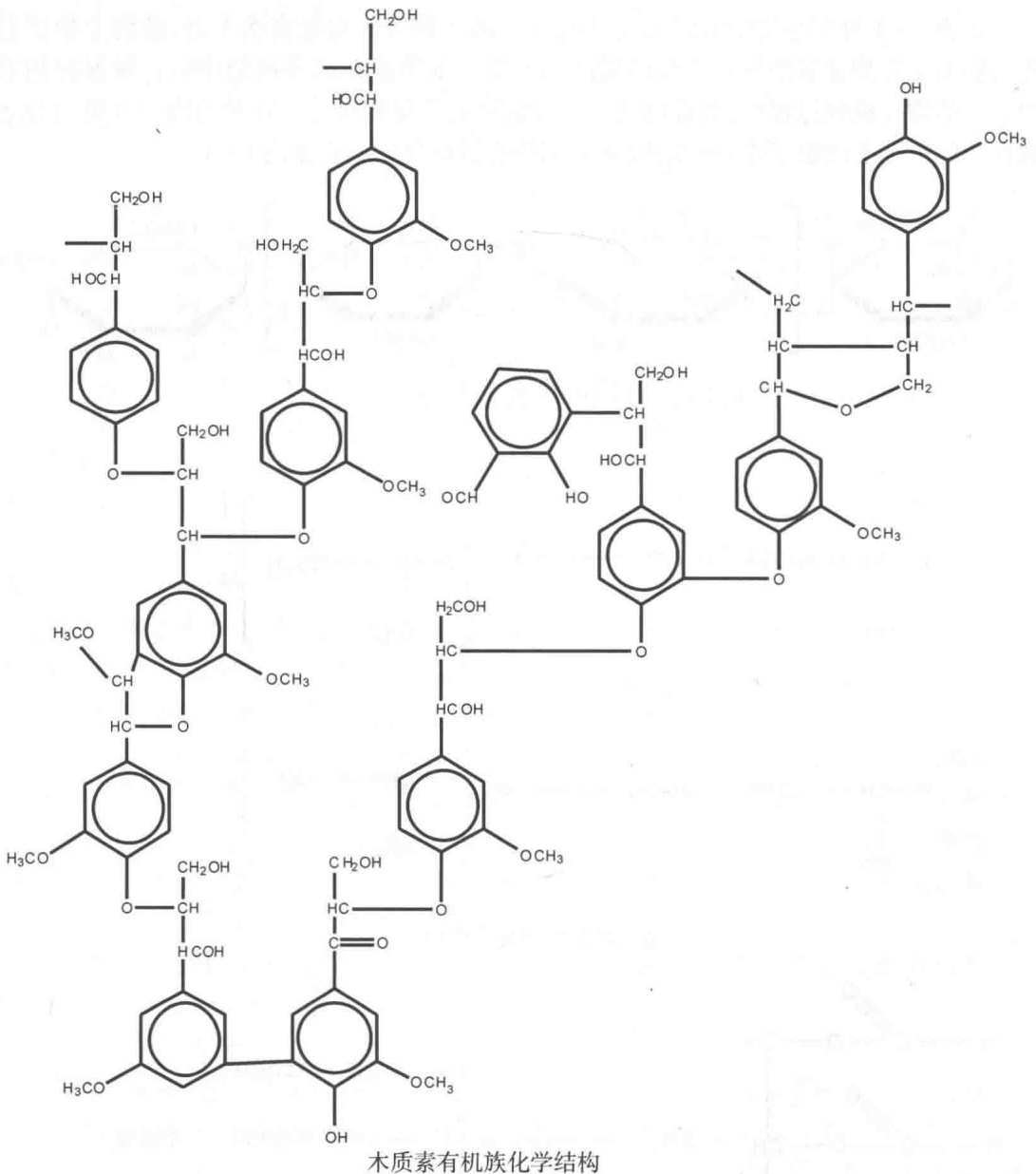


图 1-1 四类植物有机族化学结构

煤的无机成分主要是指黏土矿物、黄铁矿、石英、方解石等,这些无机成分可在显微镜下可以进行区分。由于煤岩沉积环境、变质环境和变质时间的持续性,煤中可能存在很多伴生的矿物或元素。根据煤中伴生元素的性质和用途,可分为有益元素、有害元素两类。有益元素主要有锆、镓、铀、钒等;有害元素主要有硫、磷、氟、氯、砷、铍、铅、硼、镉、汞、硒、铬等。煤中伴生元素,有各自的地球化学性质,形成于不同的沉积环境中。因此,可根据元素的相对含量、元素的共生组合关系及元素的比值,来判断沉积环境。

煤岩中有些元素富集程度很高,可以形成工业性矿床,如富锆煤、富铀煤、富钒石煤

等,其价值远高于煤本身,例如铀与煤伴生矿床,目前已知具有工业价值的富铀煤层大多形成于陆相沉积环境,尤其是在褐煤中较多,铀在煤中主要以铀的有机化合物出现。

煤岩的成分很复杂,不同煤种的主要元素也有差异,太原理工大学测定的我国典型煤种的元素见表 1-2。表中除了泥炭外,各类煤的 C 元素均大于 70%,N 元素均小于 2%。

表 1-2 煤的元素分析

煤样	元素分析(%)				
	St	C	H	O	N
泥炭	0.47	52.15	5.87	37.94	3.67
褐煤	0.31	70.47	4.85	23.43	1.15
长焰煤	1.04	79.38	4.98	13.54	1.06
肥煤	2.20	82.70	5.21	8.57	1.32
焦煤	0.56	82.84	5.07	10.39	1.14
贫煤	0.35	88.19	4.07	6.12	1.27
无烟煤	0.42	91.19	3.43	0.66	1.10

(3) 煤岩的分类

煤化作用受温度、时间、压力、动力变质等多因素影响,但一般认为温度是促使煤化作用进行的最主要因素,煤岩的煤级受煤田热历史的影响。1932 年 Bode 和 Gropp 的实验表明,泥炭或低煤化程度的褐煤在密封容器内加热,如果温度低于 320℃,加压力到 1800atm 时不会出现变化;温度一旦超过 320℃,样品开始出现烟煤的性质;温度升高到 500℃时,样品开始出现无烟煤的性质。说明温度在热变质过程中的作用十分明显。各煤级的形成温度见表 1-3。

表 1-3 煤的形成温度

煤的牌号	褐煤 - 长焰煤	长焰煤 - 气煤	气煤 - 肥煤	肥煤 - 焦煤	瘦煤 - 贫煤	贫煤 - 半无烟煤	半无烟煤 - 烟煤
形成 温度(℃)	40 ~ 60	70 ~ 90	100 ~ 120	120 ~ 140	150 ~ 180	170 ~ 200	190 ~ 240

中国煤分类的完整体系由技术分类、商业编码和煤层煤分类 3 个国家标准组成(GB/T5751-1986《中国煤炭分类》)。前二者属于实用分类,后者属于科学成因分类,三者的应用范围和目的都不尽一致,但三者形成一个完整的体系,其互为补充,同时使用,使中国煤层分类更容易与国际接轨,并能客观的评价和计算煤炭资源量与储量。

一般情况下按煤的煤化程度来划分,可将煤分成褐煤、烟煤和无烟煤三大类。按煤化程度的深浅及工业利用的要求,褐煤分成 2 个小类,无烟煤分成 3 个小类;按等煤化程度和等黏结性的原则,将烟煤分成 12 类共 24 个单元。我国煤炭的分类如图 1-2 所示,图中煤的分类主要以适宜炼焦与否来区分,因此主要指标为煤的挥发分(V_{daf})和黏结指数(G)。

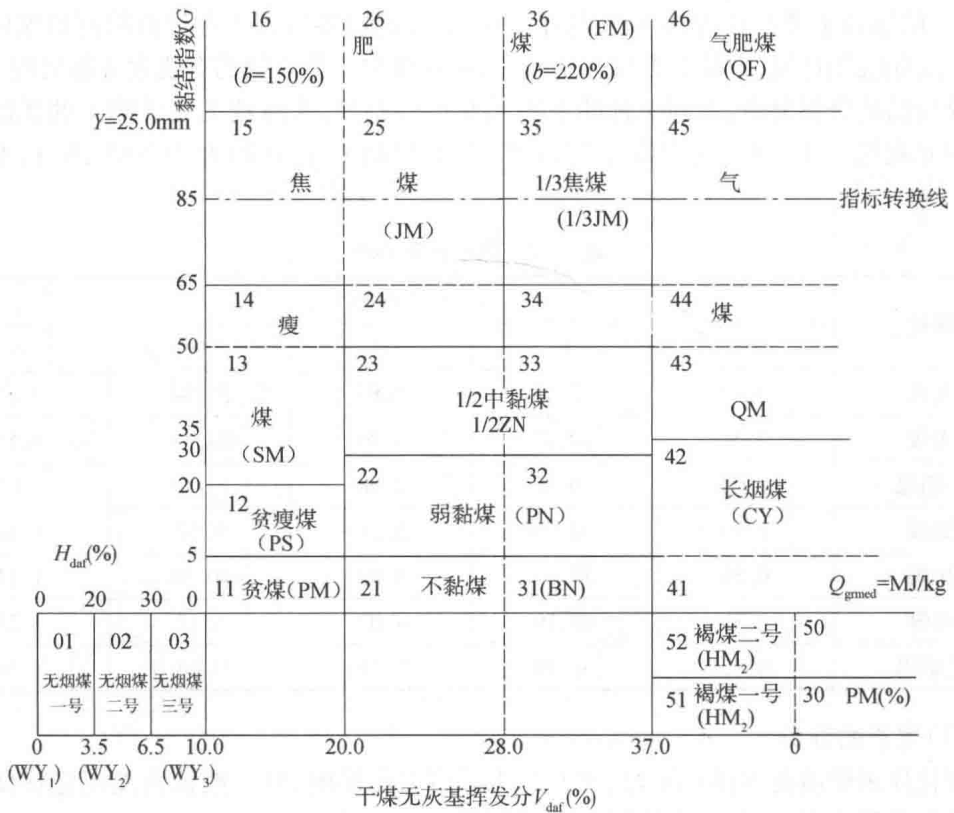


图 1-2 中国煤炭分类图 (GB5751-86)

中国煤炭编码系统是一个采用 8 个参数 12 位数码的编码系统。它适用于各煤阶煤，并按煤阶、煤的主要工艺性质及煤生产利用期间对环境的影响因素进行编码。考虑到低煤阶煤和中高煤阶煤在利用方向和煤演化性质上的差异，它们必需选用不同的煤阶与工艺参数来进行编码。在分类特征参数选取上，采用镜质组平均随机反射率、发热量、挥发分和全水分（对低煤阶煤）等作为煤阶参数；采用黏结指数（中煤阶煤）和焦油产率（低煤阶煤），以及发热量和挥发分等作为主要工艺参数；采用灰分和硫分等作为煤利用期间对环境影响的参数。通过这些参数对煤进行分类见表 1-4。

表 1-4(a) 中国煤炭分类表

镜质组反射率		高位发热量(高煤阶煤)		高位发热量(低煤阶煤)		挥发分	
编码	单位(%)	编码	单位(MJ/kg)	编码	单位(MJ/kg)	编码	单位(%)
02	0.2 ~ 0.29	24	24 ~ < 25	11	11 ~ < 12	01	1 ~ < 2
03	0.3 ~ 0.39	25	25 ~ < 26	12	12 ~ < 13	02	2 ~ < 3
04	0.4 ~ 0.49	—	—	13	13 ~ < 14	—	—
—	—	35	35 ~ < 36	—	—	09	9 ~ < 10
19	1.9 ~ 1.99	—	—	22	22 ~ < 23	10	10 ~ < 11
—	—	39	≥39	23	23 ~ < 24	—	—
50	≥0.5					49	49 ~ < 50

表 1-4(b) 中国煤炭分类表

黏结指数 (中、高煤阶煤)		全水分		焦油产率 (低煤阶煤)		灰分		馏分	
编码	G 值	编码	单位(%)	编码	单位(%)	编码	单位(%)	编码	单位(%)
00	0~9	1	< 20	1	< 10	00	0~< 1	00	0~< 0.1
01	1~19	2	20~< 30	2	10~< 15	01	1~< 2	01	0.1~< 0.2
02	20~29	3	30~< 40	3	15~< 20	02	2~< 3	02	0.2~< 0.3
—	—	4	40~< 50	4	20~< 25	—	—	—	—
09	90~99	5	50~< 60	5	≥25	29	29~< 30	31	3.1~< 3.2
10	≥100	6	60~< 70			30	30~< 31	32	3.2~< 3.3

为了准确无误地交流煤炭储量和质量,从而统一煤炭资源、储量评价的统计口径,需要一个统一的煤层煤分类方法。以便对煤炭资源储量及质量的主要方面给出最初的评价。煤层煤(科学/成因)分类并不是一种纯学科、理论式的分类,而是将煤层煤看做原生地质岩体的一种按自然属性的分类方法,可直接应用到煤层煤的开采、加工与利用。

一般情况下,可采用煤阶、煤的显微组分组成和品位(包含矿物杂质的程度)3个相对独立的基本参数,对煤进行分类。

煤阶是煤最基本的性质,说明煤化作用的程度。在工业应用上常用挥发分(V_{daf})作为煤阶指标,尽管它不能很好地反映高挥发分煤的煤阶,但由于测定方法简便实用,目前仍为各国煤工业分类中的主要指标之一。

由于镜质组平均随机反射率不受煤岩显微组分的影响,所以是度量煤阶的较好参数,也是表征煤化程度的重要指标。从煤的分子结构上看,它反映了煤的内部由芳香稠环化合物组成的核缩聚程度,尤其在烟煤阶段($V_{daf} \leq 30\%$),镜质组反射率 R 是最理想的煤阶参数。即使对于高挥发分煤,其辨别煤阶的精度也不比其他指标差。国际上常用平均随机反射率(\bar{R}_{ran})来表征煤阶,我国习惯上采用最大反射率(\bar{R}_{max})来表征煤阶。二者之间的关系为

$$\begin{cases} \bar{R}_{max} \leq 2.5\%, & \bar{R}_{max} = 1.064 \bar{R}_{ran} \\ \bar{R}_{max} \in (2.5, 6.5), & \bar{R}_{max} = 1.2858 \bar{R}_{ran} - 0.3936 \end{cases} \quad (1-1)$$

煤的最大反射率(\bar{R}_{max})与挥发分(V_{daf})之间存在一定的关系,一般当挥发分(V_{daf})在1.1%~1.7%时,二者之间可能存在线性的关系,超过这个范围后,挥发分(V_{daf})的变化缓慢,用来判定煤阶较困难。对于低阶煤,采用最大反射率(\bar{R}_{max})表征煤阶没有高位发热量(higher heating value)灵敏,高位发热量指燃料中的水分在燃烧过程结束后以液态水形式存在时的燃料发热量,其单位为“MJ/kg”。联合国欧洲经济委员会颁布的国际煤层煤分类(1995方案)规定 $\bar{R}_{ran} \geq 0.6\%$ 的煤划为中煤阶或高阶煤并用 \bar{R}_{ran} 作为分类参数,当 $\bar{R}_{ran} < 0.6\%$ 时,需要按煤的无灰基高位发热量($Q_{gr,m,af}$)作为分类参数, $Q_{gr,m,af} \geq 24\text{MJ/kg}$ 时划为中煤阶煤。

1.1.2 煤的分子结构

煤岩是一种复杂的多孔性固体,原始态的煤岩中含有广义的瓦斯气体,瓦斯以游离或吸附等形态存在于煤的孔隙或煤的表面上。煤岩暴露在空气中后,游离的瓦斯气体以扩散或层流(紊流)形式进入空气中,吸附在煤表面的瓦斯气体部分从煤表面解吸进入煤孔隙(裂隙)中,部分仍吸附在煤表面。一般在研究煤的分子结构时,不包括其表面吸附的瓦斯气体。

研究表明不同煤种的分子结构存在差异,图 1-3 是泥炭—褐煤—一次烟煤变质过程中煤分子的变化情况。图中说明变质程度提高后,分子的杂链在减少。图 1-4 和图 1-5 是烟煤和无烟煤的大分子结构,两图表明煤化程度提高后,煤的大分子会聚合,排列也更加规整。

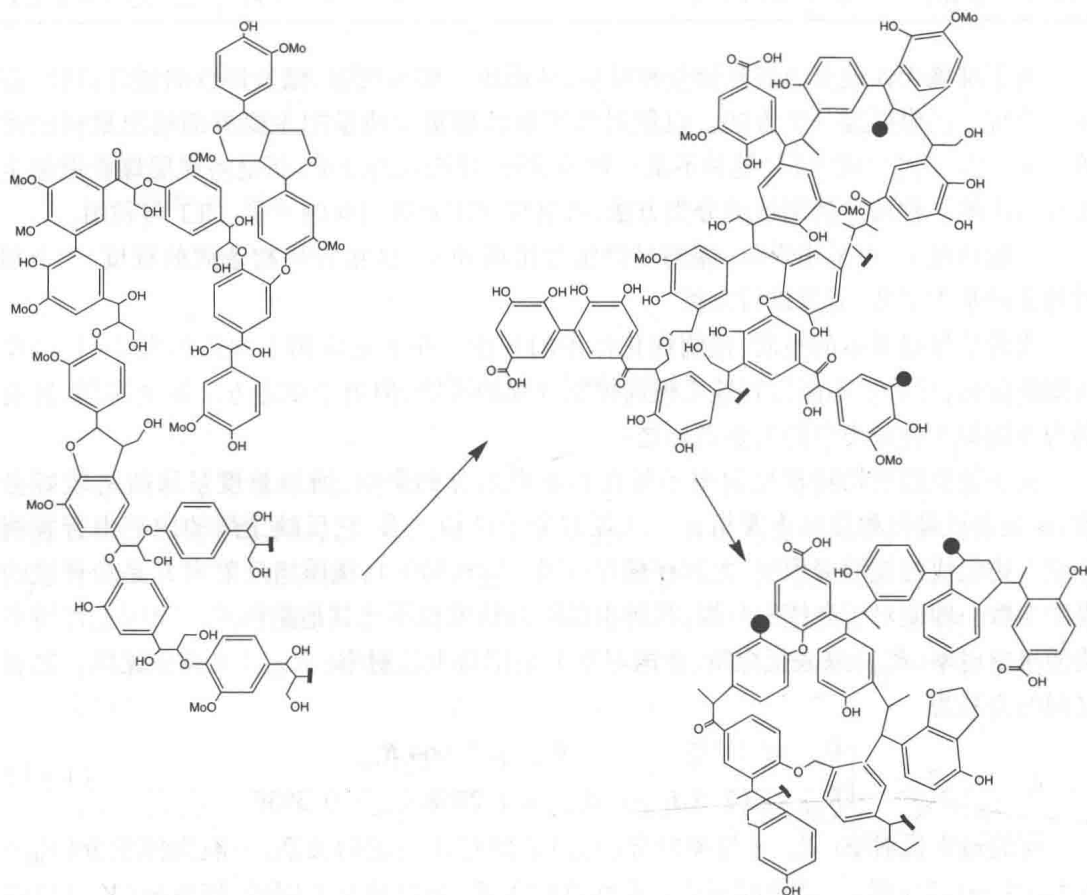


图 1-3 煤分子结构随变质程度的演变

多数学者认为煤分子由三维网络状大分子结构构成,是三维空间高度交联的非晶质高分子缩聚物(图 1-6),煤的大分子之间通过化学键(主要是共价键)和非化学键连接。煤分子的基本结构单元的核心是缩合芳香环,芳香环之间通过 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 等桥键连接,基本结构单元侧连有不同的官能团,如 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 等。

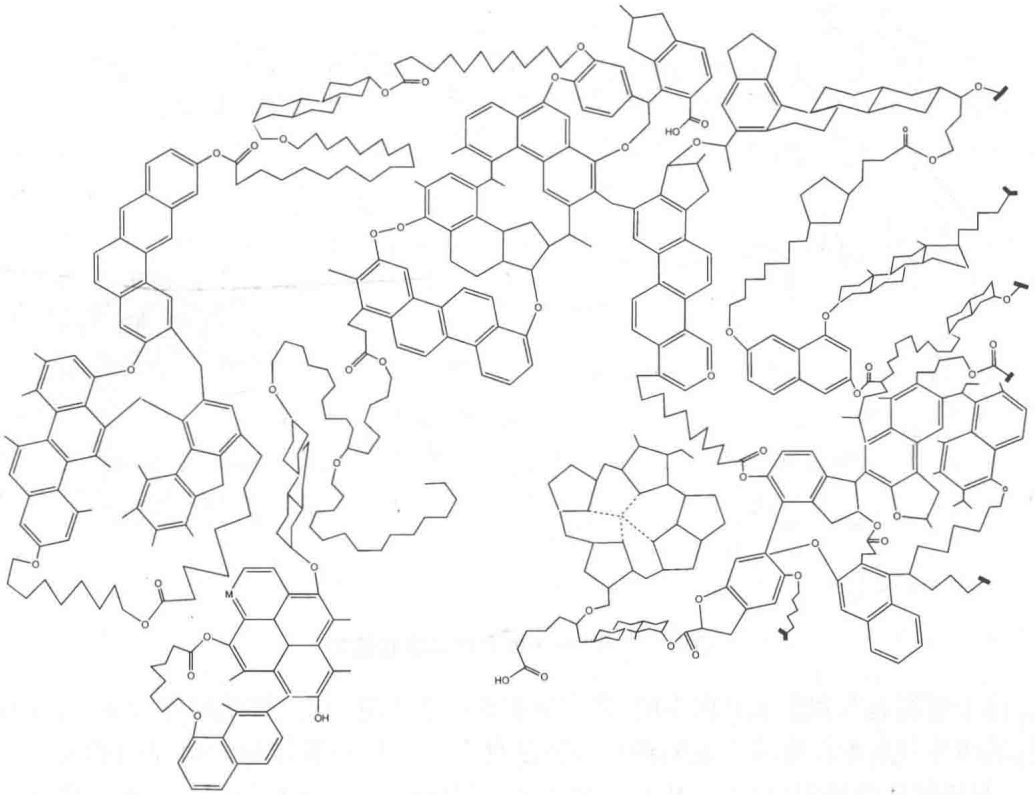


图 1-4 烟煤的分子结构

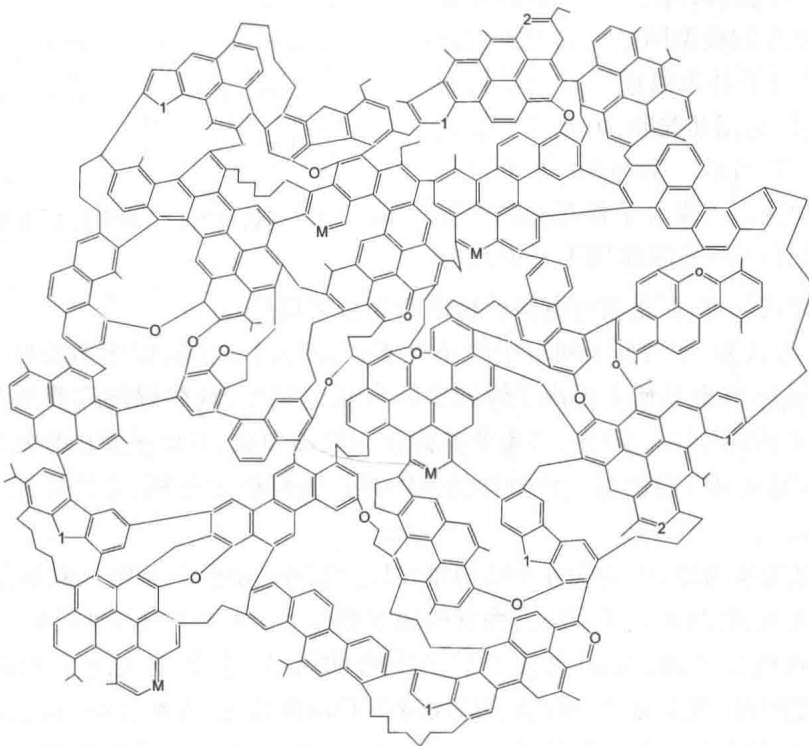


图 1-5 无烟煤的分子结构

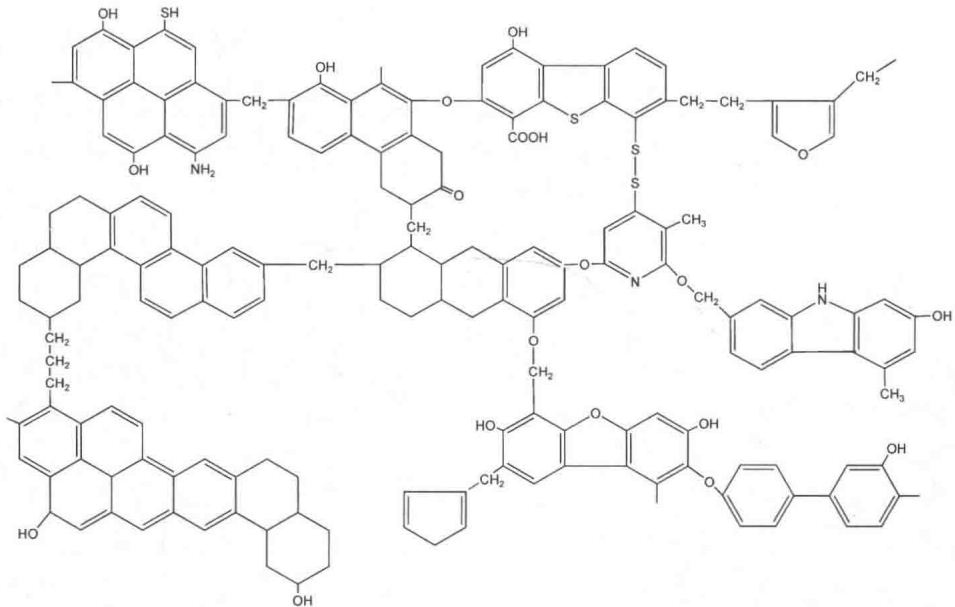


图 1-6 煤分子的三维网络状结构

由于煤岩起源和形成时期不同,煤岩沉积物存在差异,导致煤结构比较复杂,针对煤结构的研究目前难以形成系统的理论和方法体系。一般将煤结构的研究归纳为 2 个方面:一是煤的化学结构(分子结构);二是煤的物理结构(分子间的堆垛结构和孔隙结构)。

Nishioka 等认为,煤分子内部的和分子间的作用在煤的模型网络里起着重大作用,煤中多数分子并未组成三维交联的网络,它们之间只是相互关联,由此建立了关联模型图 1-7 所示。Nishioka 等还通过煤的抽取实验找到了煤分子相互关联的模式,认为煤分子间的关联作用不是通过分子间范德华力或氢键,而是通过电荷转移络合物来实现的。

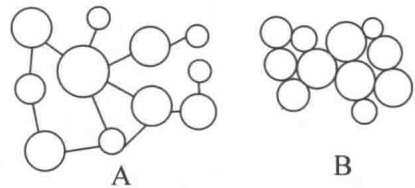


图 1-7 网络模型(A)和多体自相关模型(B)

Bodzeck 等认为,把大分子网络中的小分子结合到网络上的作用力是电子给受体键(EDA)。Krichko 在此基础上提出了煤的多体自相关模型,认为煤的有机质是一化学组成类似的但又不相同的分子通过多重非共价作用联结而成,其中重要的作用键是氢键和 EDA 键,而氢键又可以看做是一种特殊的 EDA 键,受到极化作用、交换作用和电荷转移作用等的影响。

在煤的低变质阶段,煤的大分子结构单元尺寸较小,分子中含有大量的官能团;随着变质程度的提高,煤的大分子中的各种官能团不断失去,分子排列呈现更加整齐和有序,煤大分子交联程度减弱,煤的大分子呈严重弯曲层片,在其中大分子内部碳含量为 86%~90% 之间时,煤大分子中含氧官能团减少到最低程度;在高变质阶段,由于各种官能团的缺失,煤的大分子基本结构单元尺寸迅速增大,煤的大分子中各种官能团逐渐消失,煤大分子弯曲程度进一步减小,最后有序结构范围迅速扩大。

在煤的有机联结中,芳香核的周围存在大量的原子基团,有些是极性的,它们的存在对煤大分子间的作用及其对瓦斯气体的吸附都有重要的影响,正是由于这些基团的作用使得煤对瓦斯有很大的吸附能力。在石墨中的 C—C 键长度为 0.142nm,将石墨中 C—C 键视为平面夹角 120° 的理想晶体,甲烷在吸附时 C—C、C—H 两键之间的夹角范围不会大于 60° ,其 2 个极值为 0° 和 60° 。

国内外研究煤的结构模型时,较好的模型还有 Krevelen 模型、Given 模型、Wiser 模型、Shinn 模型等,其中的 Krevelen 模型特点为缩合芳环数比较多,具有一定的代表性。而 Wiser 模型和 Shinn 模型,可以解释煤的液化与化学反应性质。

煤分子中的主要基团有芳香氢(AR—H)和脂肪氢(R—H),孤立的和氢键化的—OH 和—NH₂,羧基(C—O),酚(C—O),醚键(R₁—O—R₂),芳环,未独立的 C=C, C≡C 等,其中不饱和的键在这种大分子结构模型中居于核心的是芳香核,它是构成煤的大分子结构的基本单元。这些单元通过各种键桥,如—CH₂—、—S—S—、—O—、—S—等相互联结构成了煤的大分子。

煤的大分子之间及其内部有丰富的交联键和噻吩、苯基硫醚、叔丁硫醚和丁硫醚等,交联键有的属于化学性质的,如共价键;有的属于物理性质的,如氢键和电子给受体键等。在煤的大分子结构中还存在分子相,即分子量小的多的分子。Derbyshire 等认为分子量 600~700u 是定义小分子相的重要组成部分,煤热解时的分子量分布是抽提物的最重要的性质之一,是衡量煤大分子网络可否被打破程度的重要指标。分子量小于 500u 的小分子相可能代表了 30%~40% 煤的组成,在热加工(热解、气化)中可形成挥发物,具有很高的反应活性。而分子量较大部分由于受煤粒表面焦油蒸气压的影响,残留在煤粒中发生缩聚。

1.2 煤中的孔隙及特征

1.2.1 煤岩中的孔隙

(1) 孔径与孔的形态

煤是一种多孔的介质(The Porous Media),到目前为止,对煤中孔隙的分类仍未完全统一,有的学者以流体在孔隙中的运动形式(渗流、线性层流、紊流等)将煤中的孔隙进行分类,有的从目前仪器可测定的范围进行分类(例如可压汞法可测定孔径范围的孔隙、透射电子显微镜可测定孔径范围的孔隙、X 射线散射技术可测定孔径范围的孔隙等,将孔分为大孔、中孔和微孔)。研究表明煤岩具有孔隙、裂隙双重结构特征,煤孔隙、裂隙的研究内容包括孔的大小、形态、结构、类型、孔隙度、孔容、孔径分布、比表面积等。孔隙的分类也有很多,国内外具有代表性的分类方法如表 1-5,这些分类方法均从不同角度赋予孔径结构以不同的分界线,如孔径与气体分子作用特征、孔隙在煤种的赋存特征、仪器工作范围、高煤级煤的孔径结构特征和孔径突变点等。