



煤层气成藏机制及经济开采基础研究丛书 · 卷四

宋 岩 张新民 主编

○ 张 群 桑树勋 等著

煤层吸附特征 及储气机理



科学出版社
www.sciencep.com

煤层气成藏机制及经济开采基础研究丛书·卷四

宋 岩 张新民 主编

煤层吸附特征及储气机理

张 群 桑树勋 等著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书系统地研究了煤储层条件下我国煤的吸附特征及其地质影响因素,揭示了煤层气的吸附机理,提出了新的描述储层条件下煤吸附甲烷的温度-压力综合吸附模型。本书丰富发展了煤的吸附理论和煤层气地质理论,对我国煤层气资源评价、富集区预测和经济开采具有重要指导作用。

本书可供煤层气地质与勘探开发、煤矿瓦斯抽采及灾害防治领域的研究人员、工程技术人员、高等院校相应专业师生、管理人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

煤层吸附特征及储气机理/张群等著. —北京:科学出版社,2013
(煤层气成藏机制及经济开采基础研究丛书/宋岩,张新民主编;4)
ISBN 978-7-03-037750-0

I. ①煤… II. ①张… III. ①煤层-吸附-研究②煤层-储气-研究
IV. P618.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 122562 号

责任编辑:韦 沁 胡晓春/责任校对:赵桂芬

责任印制:钱玉芬/封面设计:高海英

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013 年 6 月第一次印刷 印张:8 1/2

字数:201 000

定价:59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



著者名单

张 群	桑树勋	钟玲文	崔永君	张庆玲
靳秀良	降文萍	李育辉	朱炎铭	黑 磊
杨 杰	范炳恒	姚宁平	张 井	姚 克
张时音				

序 一

国家 973 计划煤层气项目,将出版《煤层气成藏机制及经济开采基础研究丛书》(共 11 卷),内容包括煤层气基础研究现状、煤层气的生成与储集、煤层气成藏机制及富集规律、中国煤层气资源潜力、煤层气地震勘探技术、煤层气经济高效开采方法等诸多方面的基础理论及应用基础问题,涵盖面相当广泛,是一项很有意义的系统科学工程。项目首席科学家让我为该套丛书作序,欣然应命,特写以下文字,以示支持和祝贺。

煤层气是一种重要的非常规天然气资源。美国在 20 世纪 80 年代实现了对煤层气的商业性开发利用,建立起具有相当规模的煤层气产业。中国是个煤炭资源大国,煤层气资源也相当丰富。据最新预测结果,全国煤田埋深 2000m 以浅范围内,拥有的煤层气资源量为 $31 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (褐煤未包括在内),与我国陆上常规天然气资源量大致相当;若将褐煤中的煤层气也计算在内,数量则更加可观。从我国化石能源资源的禀赋条件和经济社会发展需求来看,煤层气是继煤炭、石油、天然气之后我国在新世纪最现实的接替能源;同时开发利用煤层气在解除煤矿瓦斯灾害隐患、保护大气环境方面也具有十分重要的作用。

我国从 20 世纪 80 年代开始进行现代煤层气技术研究及开发试验工作,截至 2004 年上半年,在全国境内已施工各类煤层气井近 250 口,建成柳林、潘庄、大城、淮南等 10 余个煤层气开发试验井组,其中阜新刘家、晋城潘庄、沁水柿庄等 3 个井组已进行商业性煤层气生产;在煤储层特征研究、煤层气资源评价等基础研究以及无烟煤煤层气开发等方面也取得了可喜的进展。但总体上说,我国煤层气产业化进程缓慢,不能满足国民经济和社会发展的需要。

煤层气不同于常规天然气。它在地球化学特征、储集性能、成藏机制、流动机理、气井产量动态等方面与常规天然气有明显差别,必须要用不同于常规油气的理论和方法来指导煤层气的勘探与开发。同时,由于中国大陆是由几大板块经多次碰撞、拼合而成,至今仍受欧亚、印度、太平洋三大板块运动的共同作用影响;中国的聚煤期多、延续时间长,煤田遭受的后期改造次数多、作用强烈,因而铸就了中国煤层气地质条件的复杂性和多样性。因此,在北美单一大陆板块环境下产生的美国煤层气理论不完全适应中国的情况。

建立符合中国地质特征的煤层气基础理论,为形成中国煤层气产业提供科学技术支撑,是中国科技工作者面临的紧迫任务。经过各方面的共同努力,

在国家科学技术部的支持下,国家 973 计划“中国煤层气成藏机制及经济开采基础研究”项目,汇集我国石油、煤炭、中国科学院和高等院校等行业和部门的专家学者及精英们协同攻关,体现了多学科交叉、产学研相结合的科学研究新理念,改变了过去部门条块分割、单一学科推进的被动局面。

项目紧紧围绕国家目标和关键科学问题,组织各方面力量,就制约我国煤层气产业化的主要科学问题,如煤层气的成因、储集性能、成藏动力学、气藏成因类型、资源富集规律及潜力、煤储层特征的地球物理响应、气体流动与产出机理等,高起点地开展了广泛、深入的基础研究,这些成果对我国煤层气产业的形成和发展具有理论指导和技术导向作用,集中代表了当前我国煤层气基础研究的整体水平。

将研究成果及时整理出版,可展示我国煤层气基础研究的实力,是加强学术交流、传播煤层气知识、加快科学研究成果向现实生产力转化的重要环节。新的科学理论和技术方法,必将加快我国煤层气产业化进程,并对世界煤层气的发展做出贡献。让我们大家共同努力,早日实现我国煤层气的跨越式发展,以满足经济社会发展对洁净能源不断增长的需求。

中国科学院院士

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Song Sheng' (Song 圣), written in a cursive style.

2004 年 8 月于北京

序 二

煤层气,俗称瓦斯,是以吸附态赋存于煤层中的一种自生自储式非常规天然气。开发和利用煤层气是一举两得的事,不仅可作常规油气的补充资源,更重要的是能够大大改善煤矿安全生产条件,减少以至杜绝煤矿事故发生。

煤层气作为一种资源量巨大的非常规天然气资源,已经从研究逐渐走向开发利用。美国是最早进行煤层气开发利用的国家,煤层气工业起步于 20 世纪 70 年代,到 80 年代实现了大规模的商业开发,煤层气的产量增长速度快,从 1980 年的年产不足 $1 \times 10^8 \text{ m}^3$ 到 1990 年年产 $100 \times 10^8 \text{ m}^3$,90 年代初期稳产在 $200 \times 10^8 \text{ m}^3$,2002 年年产 $450 \times 10^8 \text{ m}^3$,约占美国天然气当年产量的 7.9%,可见美国煤层气的开发是相当成功的,比较成功的盆地为科罗拉多州和新墨西哥州的圣胡安盆地和亚拉巴马州的黑勇士盆地。一般认为煤层气井低产,但也有相当高产的,例如 1996 年,我考察圣胡安盆地 ARCO 公司辖区,有 110 口煤层气井,日产气 $660 \times 10^4 \text{ m}^3$ 多。因此研究煤层气低产中的高产规律有重要的理论与实践意义。澳大利亚借鉴美国的成功经验,也开展煤层气的勘探和试验,取得一定的成效。此外,捷克、波兰、比利时、英国、俄罗斯、加拿大等国也都开展煤层气的勘探开发试验。目前,世界上对煤层气研究日益加深,开发地域日益扩大,煤层气在能源中的地位日益提高。

我国是煤炭资源大国,拥有相当丰富的煤层气资源(据“七五”估算,埋深 2000m 以浅的资源量为 $31 \times 10^{12} \text{ m}^3$)。我国煤层气的勘探开发明显落后于美国,从 80 年代开始,积极引进美国的煤层气开采技术,进行勘探开发试验,但总的来说成效不大,主要原因是我国煤层气地质条件复杂,对煤层气藏形成机理还不太清楚,煤层气的勘探和开采与常规天然气又有很大差别,缺少较为完善和成熟的理论指导。因此,在我国进行煤层气的勘探与开发基础理论研究将是推动该产业更快向前发展的前提,回顾 20 年前“煤成气的开发研究”国家重点科技攻关项目的进行,促进了我国目前天然气工业的大好局面就是一个实证。我曾和其他科学家一同向国家科技部呼吁过立项进行煤层气的研究,今天这一愿望终于实现,“中国煤层气成藏机制及经济开采基础研究”正式立项实施了,这是一件可喜可贺的大事,通过该项目的研究,将会解决我国煤层气勘探与开发存在的若干重大问题,深化煤层气成藏和开采机理的认识,催生煤层气勘探大好局面早日到来。

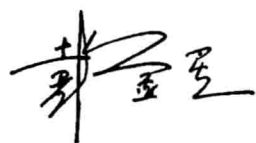
本人有幸加入该项目的跟踪专家行列,从立项到研究启动,一直在关注着

其进展和研究成果。迄今,项目前期的成果显著,不乏新发现、新认识和新观点以及创新。宋岩、张新民两位首席科学家计划在项目研究期内出版 11 卷《煤层气成藏机制及经济开采基础研究丛书》(以下简称《丛书》),《丛书》包含煤层气勘探和开发各个方面成果,主要包括前期调研论文集《煤层气成藏机制及经济开采理论基础》,和集成各个课题的和项目的研究成果。《丛书》从煤层气形成的动力学过程及资源贡献、煤储层物性非均质性及控制机理、煤层的吸附特征与储气机理、煤层气藏动力学条件研究、煤层气成藏条件和模式、我国煤层气可采资源潜力评价、煤层气藏高分辨率探测的地球物理响应、煤层气开采基础理论研究、煤层气开发技术等方面,系统全面地研究煤层气的勘探开发理论,技术、方法等诸多基础性、关键性问题,这是前人未及的一个重要举措。《丛书》总的主线是形成一套系统的、具有中国特色的煤层气勘探与开发理论,这也是我国目前所缺乏的。首席科学家所作出的努力和宗旨意在把我国煤层气研究优秀的成果充分展现给地学和煤层气领域学者,达到互相学习交流的目的。《丛书》是该领域中的知识积累、规律总结和创新结晶。这套丛书的出版将对从事煤层气工作的学者、相关专业人员和大中专院校学生大有裨益,同时,势必对煤层气产业产生重要影响和促进。

《丛书》的主编和作者主要是中青年科研骨干,项目给了他们用武之地,他们年富力强,知识广博,勤于实践,善于探索,勇于攀登,敢于创新,是一支强有力的生力军,故由他们编著的《丛书》基础扎实,知识丰富。

在此预祝《煤层气成藏机制及经济开采基础研究丛书》顺利陆续出版,并能成为煤层气理论和实践双全的文献。

中国科学院院士



2004 年 8 月 1 日

前 言

煤层气(coalbed methane, coalbed natural gas, coal seam gas, coal gas)是由煤层生成并主要以吸附状态储集于煤层中的一种非常规天然气(unconventional natural gas),其主要成分是甲烷(CH_4),在煤矿俗称瓦斯。一方面,它是威胁煤矿安全生产的灾害性气体和引起气候变暖的温室性气体;另一方面,它同时也是一种替代天然气的高效、洁净能源。开发利用煤层气,对充分利用洁净能源、改善煤矿安全生产条件、保护人类赖以生存的大气环境,具有“一举三得”的重大意义。

美国是世界上率先利用地面钻孔实现煤层气商业化开发、形成煤层气产业的国家。美国煤层气开发初衷是地面抽采煤层瓦斯,防治煤矿瓦斯灾害。早在1959年,美国就对位于宾夕法尼亚州一个煤矿的一口煤层气垂直井成功地进行了煤层水力压裂。1984年美国天然气研究所在橡树林煤矿开始建立Rock Creek煤层气商业化开发试验基地,此后,美国形成了一整套煤层气评价、测试、产能预测和开发技术,进入了大规模商业化煤层气开发时期。2008年煤层气产量达 $556.71 \times 10^8 \text{ m}^3$,占美国天然气总产量的9.6%。受美国煤层气开发成功经验的鼓舞,世界上30多个主要产煤国家都积极开展煤层气地质研究和勘探开发试验工作,2006年加拿大煤层气井超过7700口,煤层气产量为 $55 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

我国是煤炭资源大国,煤层气资源也十分丰富。据国土资源部2008年8月最新的煤层气资源评价结果,全国埋深2000m以浅煤层气地质资源量为 $36.8 \times 10^{12} \text{ m}^3$,相当于国内目前常规天然气的地质资源量($35 \times 10^{12} \text{ m}^3$),我国是仅次于俄罗斯、加拿大的世界第三大煤层气资源大国。我国政府从“六五”开始,十分重视煤层气资源研究和勘探开发利用工作,先后实施了多项国家科技专项,积极开展煤层气的基础理论、资源评价和开采利用技术研究,在沁水煤田、河东煤田、淮南煤田、淮北煤田、铁法煤田、阜新煤田、六盘水含煤区等实施了勘探开发试验计划,但是到20世纪末期至本世纪初,我国的煤层气勘探开发试验没有获得重大突破,高产气井不多,且产气量衰减快,还没有形成商业化开发的煤层气田。究其原因,主要是以往研究和勘探开发试验活动注重对美国的煤层气成藏理论和勘探开发技术的学习和消化吸收,创新不够,尚没有建立适合中国复杂地质条件的煤层气富集成藏理论,不足以支撑煤层气地质选区及其相关的勘探开发活动。

为了攻克制约我国煤层气勘探开发这一重大理论问题,国家科技部设立了国家重点基础研究发展计划项目“中国煤层气成藏机制及经济开采基础研究”。该项目由中国石油勘探开发研究院负责组织实施,宋岩研究员、张新民研究员担任项目首席科学家,下设9个研究课题。煤层气作为一种非常规天然气,其储层与常规石油天然气储层不同,具有基质微孔隙和天然裂隙构成的双重孔隙系统,并且微孔隙系统非常发育,是典型的多孔介质,具有极大内表面,吸附能力大。尽管有关煤的吸附特性研究历史悠久,但地层条件下随温度和压力同时变化的煤储层的吸附性能及描述模型、多组分气体吸附特征、吸附机理、煤-气-水三相关系等理论问题,仍然是煤层气富集成藏规律研究和勘探开发面临的难

题。本书是项目下属的课题3——“煤层的吸附特征及储气机理”，由中国煤炭科工集团西安研究院（原煤炭科学研究总院西安研究院）和中国矿业大学（徐州）承担，张群研究员担任课题长，桑树勋教授担任副课题长，课题成员由来自中国煤炭科工集团西安研究院和中国矿业大学（徐州）的16名科技人员组成。课题于2002年12月启动，2008年7月完成，历时5年半。课题研究工作中，选取褐煤、气煤、焦煤、贫煤、无烟煤和超无烟煤等有代表性煤级的系列煤样样品；进行了50余组样品的煤岩、煤质、孔隙结构、化学结构等性质的测试分析；开展了系列煤级煤样、不同成因类型煤样、不同显微类型煤样的等温吸附实验约200样次，不同温度条件下煤吸附实验24样次，干、湿样及注水后的等温吸附实验32样次，高压甲烷吸附实验等20样次，高温高压吸附实验等8样次，多组分气体吸附实验8样次，变温变压吸附实验4样次，量子化学计算机时约1600小时。在获取大量丰富翔实实验数据分析和理论研究的基础上，系统地总结出了我国煤的吸附特征及其地质影响因素，揭示了储层条件下煤层气的吸附机理，阐述了固-液-气三相体系中煤层气赋存机理，提出了描述储层条件下新的煤吸附甲烷的温度-压力综合吸附模型，结合煤层气藏实例分析阐明了煤层的吸附特征与储气机理。

本书各章节编写人员具体如下：

前言：张群。第一章：崔永君、降文萍、李育辉。第二章：第一节、第二节、第三节，张庆玲、黑磊、姚宁平、姚克；第四节，桑树勋、张时音。第三章：第一节，钟玲文、靳秀良、杨杰；第二节，崔永君；第三节，张庆玲；第四节，桑树勋。第四章：张庆玲、崔永君。第五章：第一节、第二节、第三节、第四节，降文萍、钟玲文。第六章：张群、崔永君。结束语：张群。全书由张群、降文萍统一串写、定稿。

本书是国家973计划煤层气项目的一部分，依托项目平台开展研究工作。在课题执行过程中，我们得到了依托单位中国煤炭科工集团西安研究院、中国矿业大学（徐州）的大力支持；在现场考察和资料收集过程中，得到了国内许多煤炭企业、煤田地质局、煤层气公司的支持；项目跟踪专家组也给予了无私指导。在此，一并表示衷心的感谢！

目 录

序一

序二

前言

第一章 绪论	1
第一节 煤吸附研究历史	1
第二节 煤吸附单组分气体研究现状	4
一、影响煤吸附特征的因素	4
二、煤对高压气体的吸附特征	6
第三节 煤吸附多组分气体研究现状	7
第四节 煤吸附机理研究现状	8
第五节 煤吸附模型研究现状	10
第二章 研究方法及设备	12
第一节 单组分等温吸附实验	12
一、实验方法分类	12
二、高压容量法等温吸附仪	15
三、等温吸附实验测试及数据处理方法	16
第二节 多组分等温吸附实验	19
一、实验方法——容量法	19
二、等温吸附实验测试及数据处理方法	21
第三节 变温变压吸附实验	27
一、实验方法	28
二、实验数据处理	28
第四节 煤对气体分子吸附作用的量子化学计算	29
一、量子化学计算在煤吸附中的应用	29
二、计算方法	30
三、计算软件	31
第三章 煤吸附单组分气体特征	33
第一节 煤吸附甲烷的影响因素	33
一、煤变质程度	33
二、煤岩成分	34
三、煤成因类型	35
四、煤中水分	40
五、温度	41
六、温度和压力综合影响	42

七、煤的孔隙	44
第二节 煤对高压甲烷的吸附特征	44
一、吸附特征及吸附模型	44
二、过剩吸附量和绝对吸附量的关系	55
三、甲烷的吸附相密度及其对吸附结果的影响	59
四、改进的吸附量换算方法	61
五、体积校正的两种快捷方法	65
第三节 煤对甲烷、二氧化碳、氮气单组分气体的吸附特征	68
第四节 注水煤样对甲烷气体的吸附特征	71
一、实验制样	71
二、煤样注水实验	72
三、等温吸附实验	74
四、水影响下不同煤级煤的吸附特征	74
五、水影响下同煤级煤的吸附特征	75
第四章 煤对多组分气体的吸附特征及模型	77
第一节 煤对多组分气体吸附特征	77
一、实验样品	77
二、吸附特征	78
第二节 煤吸附多组分气体模型优选	81
一、现有预测模型	81
二、不同模型的适用性	84
第三节 煤吸附多组分气体的应用	89
第五章 煤吸附气体机理	92
第一节 煤对甲烷、二氧化碳、氮气吸附差异机理	92
第二节 不同变质程度煤吸附气体的差异机理	94
一、吸附热力学	94
二、量子化学计算	96
第三节 干燥与平衡水条件下煤吸附甲烷差异机理	99
第四节 注水煤样吸附甲烷特征的机理	100
一、煤基质与被吸附分子间的作用力	100
二、液态水影响煤吸附甲烷的物理化学机理	103
三、注水增强煤吸附甲烷能力的机理	108
第六章 煤的温度-压力综合吸附模型	110
第一节 煤对甲烷的吸附特征曲线	110
第二节 煤的温度-压力综合吸附模型推导	112
第三节 温度-压力综合吸附模型验证及与 Langmuir 模型的比较	113
第四节 模型地质应用前景	116
结束语	118
参考文献	120

第一章 绪 论

第一节 煤吸附研究历史

吸附(adsorption)是一种物质的原子或分子附着在另一种物质表面的界面现象(interface phenomenon),其研究最早可追溯到 19 世纪,吸附在化学工业中的提纯、干燥、分离、脱色以及催化等方面起到举足轻重的作用。等温吸附实验是研究物质吸附过程的重要手段之一,由此得到的吸附等温线(adsorption isotherm)是表征吸附特征和研究吸附机理的基础(赵振国,2005)。对于气固吸附的研究,人们通常是从对所研究的吸附等温线的归类开始入手的。通过对一系列吸附等温线的分类,人们可以更好地理解各种吸附机理并建立相应的理论模型。1940 年,在前人大量研究和实验的基础上,Brunauer 等对吸附等温线进行了分类,主要分为 5 类,即 BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller)分类(图 1.1);1985 年,在该基础上,国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry,IUPAC)提出了 IUPAC 的吸附等温线 6 种分类(图 1.2),该分类是对 BDDT 吸附等温线分类的补充和完善,其中毛细凝聚现象的引入是该分类对于 BDDT 分类最重要的补充。

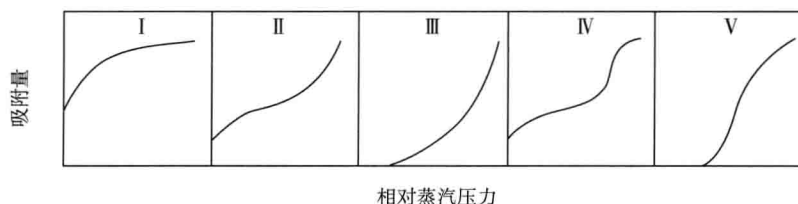


图 1.1 BDDT 吸附等温线的 5 种分类

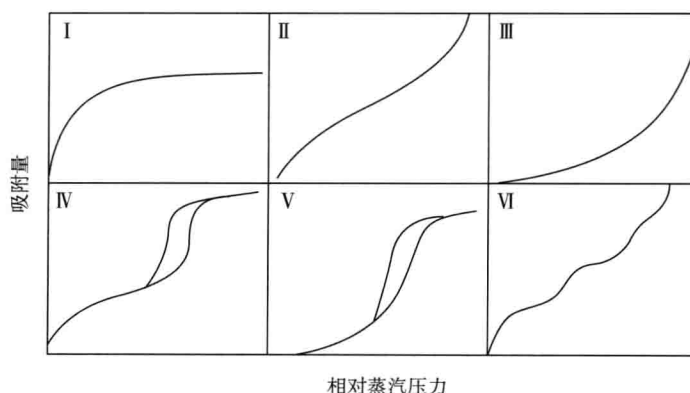


图 1.2 IUPAC 吸附等温线的分类

较系统地研究煤的吸附行为可追溯到 20 世纪中期,早期的研究主要是围绕解决矿井瓦斯灾害问题而进行的,如利用吸附参数预测瓦斯突出危险性等。自 20 世纪 70 年代美国率先把煤层气当成一种资源进行研究并取得了成功开采以来,对煤吸附气体的研究才逐渐深入。瓦斯或煤层气是以 CH_4 为主,还伴有少量重烃类气体以及 H_2 、 N_2 、 CO_2 、 SO_2 等,因此煤对 CH_4 的吸附成为煤层气吸附研究的重点,国内外学者在此方面已做了大量的科研工作,大体可分为 4 个阶段:

(1) 早期研究主要为煤矿安全生产服务,内容集中在考察实验条件对某一特定煤吸附甲烷性能的影响上,包括实验温度、压力等,并利用实验取得的 Langmuir 参数预测瓦斯突出的危险性。在机理方面主要借鉴化学、化工领域的吸附成果和方法,如利用已有的吸附模型模拟煤对甲烷的吸附行为等。

(2) 当认识到煤性质的差异会对煤吸附性能造成显著影响时,研究内容逐渐和地质因素结合起来。例如,讨论不同煤级煤吸附性能的变化规律、不同显微组分对吸附性能的影响、煤中矿物含量对煤吸附性能的影响、煤的孔隙结构和煤吸附性能的关系等。

(3) 自从人们认识到煤矿瓦斯也是一种资源以来,煤吸附气体的研究才得以逐渐深入,研究成果也被应用到煤层气的勘探开发过程中,如利用湿煤样研究储层条件下煤的吸附性能、煤对多组分气体的吸附特征,根据煤和气体的界面作用特点试图提出新的吸附模型等。

(4) 目前的研究工作主要是以认识煤层气的储集机理和有助于经济开采为目的而展开的,强调和储层条件的结合。研究方向包括储层条件下煤对甲烷的吸附机理、煤对多组分气体的吸附、固-液-气三相耦合体系中的界面作用关系、影响煤吸附特征的地质控制因素的综合研究等。

20 世纪 90 年代初以前,国内的煤层气吸附研究主要是为煤矿安全生产服务,所采用的设备和方法以煤炭科学研究总院抚顺分院研制的等温吸附仪为主,取得的成果一方面应用于预测煤矿瓦斯突出的危险性,另一方面也应用于煤和煤层气的勘探开发研究中。在 80 年代戴金星等建立煤成气理论以来,促进了我国煤层气的研究步伐,也带动了煤吸附气体的研究。在当时的认识条件下,煤吸附研究的一个主要特点是采用干煤样进行实验,曾涌现出一些重要研究成果,如钟铃文等(1990)讨论了不同煤和吸附特征的关系。这期间,中国煤炭科工集团西安研究院(原煤炭科学研究总院西安分院)承担了和煤成气有关的“六五”、“七五”、“八五”国家科技攻关项目和其他级别的科研项目。在研究过程中,积累了丰富的吸附实验资料并取得了重要研究成果,为以后的煤层气工作打下了坚实基础。

从 20 世纪 90 年代初开始,我国煤层气勘探开发进入了一个新的发展阶段,由于美国是当时唯一对煤层气进行商业开发成功的国家,我国在煤层气理论和技术方面主要借鉴美国的成果,例如,引进煤层气的测试装备和技术,其中包括等温吸附实验的设备和方法。这个阶段煤吸附研究的一个重要特点是强调测试和储层条件的结合,以吸附实验为例,主要体现在对样品的处理上。初期的吸附实验主要以干样为条件,由于储层条件下煤往往处于水饱和状态,而干样和不同含水条件煤样的吸附量相差很大,因此等温吸附实验逐渐都以湿样或平衡水分煤样为条件,即样品在吸附实验前进行水分平衡,以恢复储层条件下的含水情况(朱兆英,1996)。测试方法借鉴 ASTM 的平衡水分测试方法,类似于最高内

在水分含量,测试原理相同而方法略有不同。用湿样为条件,必然摒弃原来的减压法,以避免随压力降低的水分损失,这也是目前采用增压法的主要原因。

20 世纪 90 年代中期至今,国内不同单位先后从美国引进了数十套等温吸附装置进行煤层气的吸附实验工作。其中煤炭科学研究总院西安分院自 1994 年到现在,通过执行联合国资助的煤层气项目,国家“九五”、“十五”科技攻关项目,973 重点基础研究项目以及其他科研、咨询项目,已测试了大约 500 多个样品。这些样品分布于我国各主要煤田或矿区,无论是测试数量、系统程度、研究深度等都处于全国前列,不但为社会提供了大量的测试数据,还获得了丰硕的研究性成果。例如,对干、湿煤样吸附规律的认识问题(张群、杨锡禄,1999),制定了相应的企业标准和行业规范,为实现我国煤层气吸附测试工作的规范化作出了贡献。进入 21 世纪以来,由于中国天然气发展战略的需求、煤矿安全生产的要求和对环境问题的重视,中国煤层气工业迎来了新的机遇,相关学者们对“应加强基础理论研究”已达成了共识。在煤吸附领域,更强调和实际应用的结合,如何使煤吸附研究更好地服务于煤层气的勘探开发是当前及今后煤吸附研究的方向。

吸附是界面现象的一个分支,也是一个古老的课题,经过两个多世纪的发展,吸附研究已取得了重大成果,包括吸附特征、机理、模型、过程等,研究成果也主要应用于化学、化工及相关领域,伴随吸附应用领域的不断深入和扩大,吸附研究也在不断发展和完善。在煤层气领域,煤吸附气体研究仍处于起步阶段,但通过众多学者长期大量的研究,亦取得了丰硕成果。虽然对煤吸附甲烷的特征与机理仍有不同的理解和认识,但是大家都承认:煤是具有较大内表面积的多孔介质、具有吸附气体的能力并且煤吸附气体属于物理吸附过程。上述认识得到如下几点依据的支持:

(1) 煤对甲烷的吸附热(Yang and Saunders,1985;Glass and Larsen,1993;陈昌国、鲜晓红,1995;崔永君等,2003)在凝聚热(9.01kJ/mol)的数倍范围内,符合物理吸附特点,而化学吸附热则远高于凝聚热,与反应热相近。

(2) 除了 CH_4 外,煤还可吸附 N_2 、 CO_2 、 H_2 等气体(Saunders and Tsai,1985;Stevenson and Pinczewski,1991;艾鲁尼,1992;Clarkson and Bustin,2000),说明煤对气体的吸附无选择性,而化学吸附只对特定的吸附质产生吸附作用。

(3) 大量的实验证明,煤对甲烷的吸附过程基本可逆(Sommen and Zwietering,1955;Harpalani and Pariti,1993),而化学吸附形成的化学键较强,不易脱附。

(4) 煤和甲烷气体分子之间作用力为范德华(van der Waals)力(Glass and Larsen,1993;陈昌国等,2000),化学吸附的作用力是化学键。

(5) 温度越高越不利于吸附,煤吸附量随温度升高而降低符合物理吸附特点(Jagiello and Lason,1992;钟玲文,2002),化学吸附则温度越高越有利于吸附。

(6) 煤对甲烷的吸附-解吸过程较快(Rupple and Grein,1974;Clarkson and Bustin,1991;何学秋、聂百胜,2001),而化学吸附中的吸附-解吸过程有时则较慢。

以上依据表明煤吸附甲烷为物理吸附过程,这一基本认识对阐明原地煤层的储气机理极其重要。当然,也有学者认为煤可能对甲烷产生化学吸附,但目前尚未有这方面的证据(徐龙君等,1997)。

第二节 煤吸附单组分气体研究现状

一、影响煤吸附特征的因素

煤的物理化学性质和煤级、显微组分特征等有很大关系,这些特征进而也影响到煤的吸附特征。地质工作者凭借对煤本身性质认识的优势,在此方面曾做了大量细致的工作,并取得了显著成果,为深入认识煤吸附特征和机理起到了重要作用。

不同煤级煤有不同的吸附特征,这一点已取得了共识,但在不同的实验条件下却有不同结论。钟玲文等以系列不同煤级的干煤样为实验对象,研究发现在低煤级阶段($R_{\max}=0.5\%\sim 1.2\%$)Langmuir 体积随煤级增高逐渐增大,中、高煤级阶段($R_{\max}=1.2\%\sim 4.0\%$),Langmuir 体积随煤级增高逐渐减小趋势,Langmuir 体积在 $R_{\max}=4.0\%$ 时出现最大值后又逐渐降低,到无烟煤 I 阶段吸附量很少或呈不吸附状态(钟玲文、张新民,1990)。张群(1999)对平衡水分条件下不同煤级($R_{\max}=0.54\%\sim 4.25\%$)煤样的吸附结果进行统计分析,得到了和干样条件下不同的结论:随反射率的增大 Langmuir 体积呈逐渐增大趋势。Levy(1997)通过对澳大利亚鲍恩盆地煤的研究,发现在 5MPa 平衡压力下的吸附量随煤中固定碳含量的增高而增加,而把吸附量数据校正到干煤样,又有不同的变化规律。Bustin 等(1998)认为煤的吸附量总体上和煤级的变化关系不明显,但在个别盆地(如澳大利亚悉尼盆地)煤的吸附量随煤级的增高而明显增大。Lamberson 通过研究也认为平衡水分条件下煤的吸附量随煤级的增高而逐渐增加(Lamberson and Bustin, 1993)。张新民等(2002)分析了系列煤级煤样分别在干样、湿样条件下的吸附量变化规律,并从水的影响和煤结构特点的角度做出了相应解释。傅雪海等(2002)对不同煤级煤在平衡水分条件下的吸附特征进行了研究,认为 Langmuir 体积在 $R_{\max}=4.5\%$ 时出现异常变化。

煤岩显微组分含量不同导致吸附量的差异已引起研究人员的广泛关注。镜质组和惰质组是煤中含量最多的两种组分,对于两者的研究也相应较多。前苏联学者在 1998 年对显微组分和吸附量的关系进行过较详细的研究,结果表明当实验压力为 0.1MPa 时,丝质组的吸附量随煤级的增高而增大,而镜质组的吸附量随煤级的变化呈勺状。张新民等(1994)通过干燥条件下煤样的研究,认为在长焰煤至瘦煤阶段,吸附量大小顺序为丝质组(细胞腔未被矿物充填的丝质体、半丝质体) $>$ 镜质组 $>$ 丝质组(粗粒体、微粒体、碎屑丝质体以及被矿物充填的丝质体、半丝质体),但是在无烟煤 III 号阶段,镜质组吸附量大于丝质组。Zhou Shengguo 等认为相同煤级条件下,吸附量随镜质组含量增高而增高(Zhou and Hou,1995)。叶道敏等(1996)则进一步对相同变质煤镜质体的性质和甲烷吸附量的关系进行了深入探讨,认为 $R_{\max}<4.00\%$ 阶段随反射率的增高,早二叠世和侏罗纪煤的饱和和吸附量都呈勺形变化,并且侏罗纪煤的饱和吸附量小于早二叠世煤,而晚石炭世煤的甲烷饱和吸附量和反射率呈正相关线形关系。张群通过研究认为 Langmuir 体积与镜质组含量成正比,与丝质组含量成反比(张群、杨锡禄,1999)。Ettinger (1996)经实验发现,低压时(0.1MPa)显微组分含量无影响,高压条件下($>2\text{MPa}$)丝质组的吸附量是镜质组的两倍。Lamberson 研究了加拿大煤,认为显微组分和甲烷吸附量不是一种简单的关系:丝

质组含量最高的煤样却有最低的比表面积和甲烷吸附量,而最高的比表面积和甲烷吸附量则有可能出现在富集镜质组或镜质组和丝质组混合的样品中(Lamberson and Bustin, 1993)。Laxminarayana (1999)认为,高挥发分烟煤镜质组含量越高吸附量越大,中、低挥发分煤镜质组含量对吸附量的影响有所降低。Clarkson 研究表明,镜质组含量最高的煤的吸附量并不是最高(Clarkson and Butin, 2000)。Bustin 发现相同煤级煤的吸附量变化也非常大,提出不能简单地用一个固定的参数来描述煤吸附量的变化规律(Bustin and Clarkson, 1998)。由此可见,煤岩显微组分和甲烷吸附量的关系非常复杂,要完全认识清煤岩显微组分和吸附量的关系尚存在一定难度。

此外,也有一些学者从宏观煤岩类型入手来探讨煤组成和吸附量的关系。Crosdal (1998)对澳大利亚鲍恩盆地煤的研究表明,同一煤层中光亮煤比暗淡煤有更大的吸附量,并且认为造成这种差别的原因主要在于孔隙结构的差异;光亮煤有较高的比表面积,微孔比例高,有利于甲烷的吸附。Levine 对不同镜质组反射率下的光亮煤和暗淡煤进行比较,也得出光亮煤的吸附量高于暗淡煤的结论(Levine and Johnson, 1993)。Laxminarayana (1999)研究了澳大利亚波恩、悉尼盆地不同宏观类型煤的吸附参数,发现亮煤反射率 1.72% 时的 Langmuir 体积最小,暗煤反射率为 1.17% 时的 Langmuir 体积最小(Laxminarayana and Crosdal, 1999)。

煤中水分含量也是煤吸附量的一个重要影响因素。Joubert 和 Grein (1973)、Levine 和 Johnson (1993)曾对煤水分含量对吸附量的影响做过研究,认为存在一个水分含量临界值,临界值前煤的吸附量随水分含量的增加而减小,临界值后随水分含量的增加吸附量变化很小;并提出水分含量临界值即为平衡水分含量(包括大孔隙内的水和以物理吸附形式存在于小孔隙中的水)。Clarkson (2000)研究也证明了水的存在会降低煤的吸附量。因此,学者们建议在测量煤的吸附量时,应在水分含量等于或大于平衡水分含量条件下进行,以更贴近煤的储层条件(Yee and Seidle, 1993)。

一般认为煤的灰分产率和吸附量呈负相关性,如 Laxminarayana 以澳大利亚煤为对象,研究显示随灰分产率(矿物质含量)的增加 Langmuir 体积呈线性关系减小(Laxminarayana and Crosdal, 1999)。Clarkson (2000)对不同灰分产率煤的吸附做了对比研究,结果表明随灰分产率的减小吸附量增大。Yee 也认为煤的吸附量和矿物含量、水分含量成线性关系(Yee and Seidle, 1993)。

探讨孔隙结构对煤吸附的影响研究经常和煤级、显微组分等相关联,如 Laxminarayana 等(1999)认为由于中挥发分阶段富镜质组煤比富丝质组煤有较高的比表面积,因此富镜质组煤具有较高的吸附量 Clarkson 等(2000)通过研究煤的孔隙结构和吸附量的关系,认为微孔是煤吸附量大小的首要控制因素。钟玲文等(2002)研究了淮南矿区煤的孔隙结构和吸附量的关系,认为煤的吸附量和总孔体积、总比表面积、微孔比表面积成正相关性。Castello (2002)则认为煤的吸附量和微孔容积呈正相关性。

除了各种内在因素外,外部条件如压力和温度也是煤吸附特征的重要影响因素。理论与实验都已证明,压力越高吸附量越大,温度越低越有利于吸附。然而,在煤的演化过程中,储层压力和温度是一个动态过程,如何结合煤层的埋藏史、地温变化过程、煤变质过程、生气过程等,了解不同阶段煤的储气过程以及压力和温度双重作用下煤吸附量的变化规律,是煤层气地质学家更关心的问题。如果这个问题能得到解决,将对研究煤层气的储