

引用格式: 马东民, 高正, 陈跃, 等. 不同温度下低、中、高阶煤储层甲烷吸附解吸特征差异[J]. 油气藏评价与开发, 2020, 10(4): 17-24.

MA D M, GAO Z, CHEN Y, et al. Differences in methane adsorption and desorption characteristics of low, medium and high rank coal reservoirs at different temperatures[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2020, 10(4): 17-24.

DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2020.04.003

不同温度下低、中、高阶煤储层甲烷吸附解吸特征差异

马东民^{1,2,3}, 高正¹, 陈跃^{1,2}, 张辉¹, 邵凯⁴, 张治仓⁴, 吴讯⁴, 杨甫²

(1. 西安科技大学, 陕西 西安 710054; 2. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710021;

3. 西安科技大学煤炭绿色开采地质研究院, 陕西 西安 710054; 4. 陕西省煤层气开发利用有限公司, 陕西 西安 710119)

摘要: 为研究不同煤阶CH₄吸附/解吸特征差异及解吸滞后效应, 采集低、中、高煤阶样品, 进行显微组分测定、液氮吸附、等温吸附/解吸等实验, 系统分析不同煤阶样品物质成分、孔隙结构、吸附/解吸特征差异及解吸滞后效应, 结合甲烷吸附热计算结果, 从能量角度探讨煤层气解吸滞后机理。结果表明: ①煤样的镜质组反射率 R_{max} 分别为0.43%、1.26%、3.27%, 低阶煤样品镜质组含量低、惰质组含量高、挥发分高和固定碳高, 中、高阶样品则反之; 煤变质程度增高, 孔隙度、BET比表面积、BJH总孔容、分形维数 D_2 呈“V”型变化, D_1 呈倒“V”型变化; ②温度相同时, 煤阶越高, 残余吸附量越大, 解吸难度增加。温度升高, 残余吸附量呈先上升后下降的趋势, 以40℃为拐点, 温度对气体分子活化程度和煤的孔隙结构均有影响; ③压力相同, 煤阶越高, 甲烷吸附速率越快, 低压阶段($p < 4$ MPa), 吸附量增加快, 高压阶段($p > 4$ MPa), 吸附量增加不明显; ④DFS4[#]、SGZ11[#]、SH3[#]三个煤样解吸过程中等量吸附热均大于吸附过程中的等量吸附热, 表明解吸过程需要持续从体系外吸收热量, 而处于吸附态的甲烷由于解吸需要的等量吸附热大于吸附时的等量吸附热需要从外界环境吸取能量, 吸附和解吸过程的能量差异会导致解吸滞后; 处于游离态的甲烷, 由于高压作用下进入微小孔, 致使煤基质膨胀变形, 孔隙结构改变, 导致甲烷解吸受限, 造成解吸滞后。

关键词: 变质程度; 等温吸附; 等压吸附; 分形维数; 吸附热; 解吸滞后

中图分类号: TE132.2

文献标识码: A

Differences in methane adsorption and desorption characteristics of low, medium and high rank coal reservoirs at different temperatures

MA Dongmin^{1,2,3}, GAO Zheng¹, CHEN Yue^{1,2}, ZHANG Hui¹, SHAO Kai⁴, ZHANG Zhicang⁴, WU Xun⁴, YANG Fu²

(1. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710054, China; 2. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Natural Resources, Xi'an, Shaanxi 710021, China; 3. Geological Research Institute for Coal Green Mining, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710054, China; 4. Shaanxi Coalbed Methane Development and Utilization Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710119, China)

Abstract: In order to study the difference in adsorption/desorption characteristics and the desorption hysteresis of CH₄ in different coal ranks, low, medium, and high coal rank samples are collected for the experiments of micro-component determination, liquid nitrogen adsorption, and isothermal adsorption/desorption to systematically analyze the composition, pore structure, differences in adsorption/desorption characteristics and desorption hysteresis effects of different coal rank sample materials. Combined with the calculation results of methane adsorption heat, the mechanism of coalbed methane desorption hysteresis from the energy perspective is discussed. The results show that: ①The reflectance R_{max} of the vitrinite group of coal samples are 0.43%, 1.26%, and 3.27%, respectively. Low-rank coal samples have low vitrinite group content, high inert matter group content, high volatile content and fixed carbon. Medium-rank and high-rank samples are reversed. The degree of coal metamorphism increases.

收稿日期: 2019-12-31。

第一作者简介: 马东民(1967—), 男, 博士, 教授, 从事煤与煤层气地质教学研究。通讯地址: 陕西省西安市碑林区雁塔中路58号, 邮政编码: 710054。E-mail: mdm6757@126.com

基金项目: 国家自然科学基金项目“润湿性制约下低阶煤不同煤岩组分甲烷解吸机制”(41902175); 陕西省自然科学基金基础研究计划“彬长地区煤层气解吸产出过程的润湿性作用机制”(2019JQ-245); 中国博士后科学基金资助项目“低煤阶镜煤与暗煤润湿性差异及对甲烷解吸的影响”(2019M653873XB); 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室开放课题“黄陇煤田中西部煤化作用过程中煤储层孔隙系统演化规律”(KF2019-2); 西安科技大学煤炭绿色开采地质研究院“低阶煤储层CH₄产出微观机理与提产工艺研究”(MTY2019-04)。

Porosity, BET specific surface area, BJH total pore volume, and fractal dimension D_2 change in a “V” shape, and D_1 changes in an inverted “V” shape. ② Under isothermal condition, the residual adsorption amount becomes larger as the coal rank rises, and the desorption becomes more difficult. As the temperature rises, the residual adsorption capacity increases first and then decreases. With 40 °C as the inflection point, the temperature influences both the degree of activation of gas molecules and the pore structure of coal. ③ When the pressure is the same, the higher the coal rank, the faster the methane adsorption rate at the low-pressure stage ($p < 4$ MPa), the adsorption capacity increases rapidly at the high-pressure stage ($p > 4$ MPa), and the adsorption capacity does not increase significantly. ④ For the three coal samples, DFS4#, SGZ11#, and SH3#, in the desorption process, their isosteric heat of adsorption are all greater than that in the adsorption process, indicating that the desorption process needs to continuously absorb heat from outside. Therefore, the methane in the adsorption state needs to absorb energy from the external environment, and the energy difference between the adsorption and desorption processes will cause desorption hysteresis. The methane in the free state enters into the micropores due to high pressure, resulting in the expansion and deformation of coal matrix, changes in pore structure, limit of methane desorption, and finally a desorption hysteresis effect.

Key words: metamorphic degree, isothermal adsorption, isobaric adsorption, fractal dimension, adsorption heat, desorption hysteresis

我国煤层气可采资源量在低、中、高煤阶大致各占1/3^[1]。煤层气吸附/解吸的研究对于煤层气的开发具有重要的意义,实验研究表明,煤层气吸附有很多影响因素,包括煤阶、温度、压力、粒径、含水率和孔隙结构等^[2-4]。而目前煤层气的解吸研究和数值模拟研究中多采用瞬态解吸模型,即直接采用吸附实验获得的曲线,不考虑解吸滞后效应。工程实践中煤层气的开采主要是一个解吸过程,因此,需要重点研究煤层气解吸问题以及解吸滞后的实质。其中温度是煤储层中甲烷吸附、解吸、渗流作用中一个重要的影响因素。杨兆中等^[5]通过分子模拟煤储层中甲烷在不同狭缝孔中的解吸状态,得出在温度较低范围内,温度变化对 CH_4 解吸影响不明显。马东民、严敏等^[6-7]通过等温吸附实验,认为随着煤层气储层温度升高,饱和吸附量减小。王公达等^[8]认为解吸滞后是由于甲烷分子从高压状态下进入连通性较差的微孔并引起孔隙变形,滞留在微孔中的甲烷分子由于孔隙通道变窄,从而无法从孔隙中解吸。张遂安等^[9]认为解吸滞后是因为甲烷分子从煤壁上解吸,需要吸收能量克服煤壁与甲烷分子之间的范德华力。马东民等^[10]通过对不同变质程度的煤进行不同温度点等温吸附/解吸实验,认为由于变质程度的不同导致煤的分子结构和孔隙结构不同,而微孔和小孔对甲烷的束缚能力是造成解吸滞后的原因。李沛等^[11]研究了润湿性对高、低阶煤甲烷吸附/解吸的影响,认为煤体润湿性通过影响煤自身含水率大小,间接影响煤层气吸附/解吸特征。张慧杰等^[12]研究了煤的变质程度对瓦斯吸附特性的影响,认为煤的孔隙发育特征对瓦斯吸附起主控作用,而煤的大分子结构通过改变有效比表面积、煤分子结构与甲烷分子的吸附作用以

及水分含量影响吸附能力,平衡水分含量和显微组分主要通过改变比表面积影响吸附能力。前人针对甲烷吸附/解吸的影响因素做了大量的工作,然而对不同温度下低、中、高阶煤储层中甲烷吸附/解吸特征的差异以及解吸滞后机理的研究较少见诸报道。

以大佛寺4#煤、上高寨11#煤以及寺河3#煤为研究对象,通过研究煤样的物质组分、孔隙结构和吸附/解吸特征,从等温吸附、等压吸附、降压解吸、煤岩组分、孔隙结构分维、能量条件等多方面对吸附/解吸特征差异以及解吸滞后效应进行综合分析,并从热力学角度揭示解吸滞后的本质,以期为煤层气开发提供理论参考。

1 样品基本特征

1.1 物质成分

实验样品分别采自大佛寺4#煤(DFS4#)、上高寨11#(SGZ11#)和寺河3#(SH3#)煤井下采煤工作面,其镜质组反射率 $R_{\text{v,max}}$ 分别为0.43%、1.26%、3.27%,各自对应于低煤阶的长焰煤、中煤阶的焦煤和高煤阶的无烟煤。根据国家标准GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》和GB/T 6948—2008《显微煤岩类型测定方法》对样品进行煤岩煤质分析(表1、表2),显示DFS4#煤镜质组含量较低,惰质组含量最高,为68.1%,壳质组含量为2%,矿物含量最少。SGZ11#煤和SH3#煤的镜质组含量最高,达60%以上,惰质组次之,壳质组含量都为0,且SGZ11#煤的矿物质含量最高。SGZ11#煤的水分含量、灰分产率均最小,DFS4#煤的挥发分产率最高,SH3#煤的固定碳含量最高,随煤变质程度增高,挥发分降低,固定碳增加。

表1 样品显微组分测定结果

Table 1 Microscopic component determination results of samples

煤样	煤阶	$R_{o,max}$	显微煤岩组分含量			
			镜质组	惰质组	壳质组	矿物质
DFS4#煤	CY	0.43	22.8	68.1	2.2	6.9
SGZ11#煤	JM	1.26	69.8	14.2	0	16.0
SH3#煤	WY	3.27	61.8	29.6	0	8.6

表2 工业分析结果

Table 2 Industrial analysis results

煤样	煤阶	$R_{o,max}$	工业分析			
			水分 (M_{ad})	灰分 (A_{ad})	挥发分 (V_{daf})	固定碳 (FC_{ad})
DFS4#煤	CY	0.43	4.65	15.74	32.95	46.66
SGZ11#煤	JM	1.26	0.96	6.94	16.62	75.48
SH3#煤	WY	3.27	3.55	13.64	6.38	76.43

1.2 孔隙特征

采用美国贝克曼库尔特公司生产的ASAP2020比表面和孔径分析仪,其比表面积测量范围 $>0.0005\text{ m}^2/\text{g}$,孔径范围 $0.35\sim 500\text{ nm}$ 。对各煤样的孔隙结构进行测试,根据霍多特(1961)的十进制分类系统,将煤的孔隙划分成微孔、小孔、中孔和大孔进行详细分析。

液氮吸附实验结果如表3、图1所示,DFS4#的比表面积最大,SH3#次之,SGZ11#最小,表明煤阶增高,比表面积先减小后增大,BJH总孔容分别为 0.019 、 0.001 、 0.002 mL/g ,随煤阶的变化规律与比表面积一致,呈“V”型变化趋势。

分析3个样品的液氮吸/脱附曲线特征可知:

DFS4#煤的脱附曲线明显高于吸附曲线,滞后环明显,在相对压力较低时($0 < p/p_0 < 0.5$)吸附,脱附曲线基本重合,而相对压力 p/p_0 为 0.5 时出现拐点,表明存在一端开放的圆筒孔以及一定量的墨水瓶孔;SGZ11#的吸附和脱附曲线接近平行,滞后环较小,在相对压力为 0.5 时无明显拐点,表明主要以狭缝平板状孔为主,有利于煤层气的解吸和扩散渗流;SH3#煤在相对压力(p/p_0)为 0.5 时出现拐点,表明墨水瓶孔发育,不利于甲烷解吸。

利用FHH方程间接计算孔隙的分形维数^[13],公式如下:

$$\ln(V/V_0) = A \times \ln(\ln(p_0/p)) + B \quad (1)$$

式中: V 为在平衡压力 p 下吸附的气体体积, cm^3/g ; V_0 为单分子层吸附气体体积, cm^3/g ; p_0 为气体吸附的饱和蒸气压,MPa; p 为气体吸附的平衡压力,MPa; A 为 $\ln(V/V_0)$ 和 $\ln(\ln(p_0/p))$ 关系曲线下的斜率,取决于样品的分形维数; B 为常数,分形维数 $D=A+3$ 。

计算时采用液氮脱附数据,因为脱附时引起的摩尔自由能变化小于吸附过程,所以脱附过程所对应的吸附态更稳定,另外,不同压力段,微孔隙内甲烷吸附作用机制不同,低压段($0 < p/p_0 < 0.5$)气体吸附于微孔内,气体分子和煤分子间的作用力主要是范德华力,而高压段($0.5 < p/p_0 < 1$)气体主要吸附于中孔和大孔,以毛细凝聚作用为主^[13]。因此,为了表征不同孔隙结构,需分段计算其分形维数,即低压段($0 < p/p_0 < 0.5$)分形维数 D_1 和高压段分形维数 D_2 (图

表3 液氮吸附结果

Table 3 Liquid nitrogen adsorption results

煤样	BET比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	各孔径段比表面积比/%			BJH孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	各孔径段孔孔容比/%		
		$< 10\text{ nm}$	$10\sim 100\text{ nm}$	$> 100\text{ nm}$		$< 10\text{ nm}$	$10\sim 100\text{ nm}$	$> 100\text{ nm}$
DFS4#	11.46	90.51	9.25	0.24	0.019	47.47	43.37	9.16
SGZ11#	0.34	81.51	17.58	0.91	0.001	30.00	54.00	16.00
SH3#	2.04	95.30	4.66	0.04	0.002	67.61	26.72	5.67

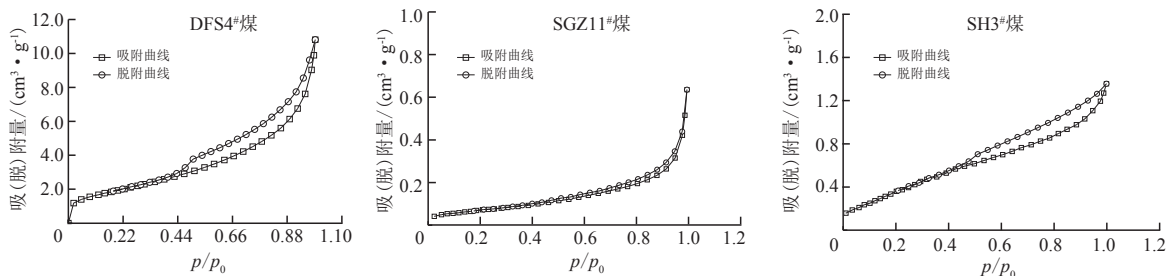


图1 液氮等温吸附曲线

Fig. 1 Isothermal adsorption curve of liquid nitrogen

2和表4)。低、中、高煤阶样品孔隙分形维数 D_1 值分别为2.29、2.35、2.27,其随煤阶增高呈倒“V”型变化, D_2 值分别为2.75、2.65、2.89,随煤阶变化规律与 D_1 相反,表面煤化作用过程中,煤孔隙表面性质和孔隙结构的变化并不是线性的,而是波动式变化。

表4 不同煤样的FHH分形维数
Table 4 FHH fractal dimension of different coal samples

煤样	A_1	$D_1=A_1+3$	A_2	$D_2=A_2+3$
DFS4#	-0.71	2.29	-0.25	2.75
SGZ11#	-0.65	2.35	-0.35	2.65
SH3#	-0.73	2.27	-0.11	2.89

2 吸附解吸特征

2.1 吸附/解吸实验

吸附/解吸实验仪器采用AST-2000型大样量煤层气等温吸附/解吸仿真实验仪,实验温度设定为25℃、30℃、35℃、40℃、45℃共5个温度点,最高压力为8 MPa。甲烷吸附过程中,实验数据采用Langmuir(式2)方程进行描述,由于解吸存在滞后现象,故解吸过程数据采用马东民等^[14]提出的解吸方程(式3)进行描述。

$$V_a = \frac{a_a b_a p}{1 + b_a p} \quad (2)$$

式中: V_a 为煤层压力 p 下的吸附量, cm^3/g ; a_a 为煤样极限吸附量, cm^3/g ; b_a 为吸附、解吸速度与吸附热综合参数。

$$V_d = \frac{a_d b_d p}{1 + b_d p} + c \quad (3)$$

式中: V_d 为煤层气解吸到 p 压力下的吸附量, cm^3/g ; a_d 为煤样极限吸附量, cm^3/g ; b_d 为吸附、解吸速度与吸附热综合参数; c 为常数或称残余吸附量, cm^3/g 。

2.2 吸附/解吸实验结果

DFS4#、SGZ11#、SH3#三个煤样的5个温度点吸附/解吸数据见图3,拟合结果见表5。随温度升高,DFS4#、SGZ11#、SH3#三个煤样饱和吸附量呈明显减小(图4a),吸附常数也表现出相似的特征(图4b),且具有很好的线性关系,拟合度均大于0.9。因为甲烷气体分子在煤表面吸附属于物理吸附,升温使得甲烷分子活性增强,促使甲烷分子由吸附态向游离态转变。相比而言,同一温度下,SH3#煤样的饱和吸附量最大,其次为SGZ11#煤样,最小的为DFS4#煤样。

相同压力下,同一煤样的甲烷吸附量随温度增高呈线性降低趋势(图5),因为温度越高,甲烷分子运动越剧烈,分子动能越大,越不利于吸附,而有利于吸附的甲烷从孔隙表面解吸成游离状态。相同温度下,不同煤阶样品吸附量和吸附速率差异明显,以40℃为例,吸附过程中,SH3#吸附量增加最快,SGZ11#次之,DFS4#最小。低压阶段($p < 4$ MPa),随压力增大,吸附量明显增加,吸附速率较快,但高压阶段($p > 4$ MPa),吸附量增加趋势变缓(图6),换言之,温度恒定,压力增到一定值时,吸附量趋于稳定,不再增加。

总体而言,SH3#残余吸附量最大,SGZ11#次之,DFS4#最小,表明煤阶越高,甲烷越难解吸,与煤的吸附能力强弱相对应,即煤的吸附能力越强,残余甲烷吸附量越大(图7)。温度升高,DFS4#、SGZ11#、SH3#三个煤样的残余吸附量变化存在一定差异(图7),SH3#和SGZ11#的残余吸附量呈先升后降趋势,并以40℃为拐点,而DFS4#的残余吸附量基本呈增大趋势。对比温度与饱和吸附量和残余吸附量之间的关系发现,尽管温度升高,不同煤阶的饱和吸附量均呈减小趋势,但其对残余吸附量的影响却较复杂。温

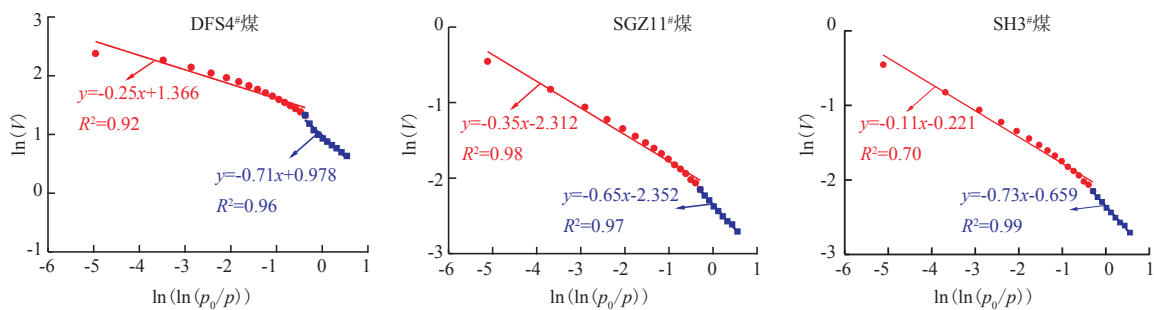


图2 不同煤样FHH分形模型曲线

Fig. 2 FHH fractal model curves of different coal samples

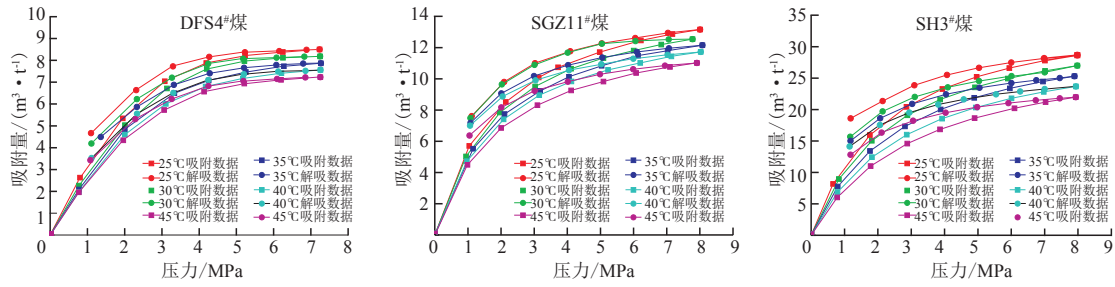


图3 不同温度等温吸附/解吸曲线

Fig. 3 Isothermal adsorption/desorption curves at different temperatures

表5 不同温度等温吸附/解吸实验数据拟合结果

Table 5 Fitting results of isothermal adsorption/desorption experimental data at different temperatures

煤样	平衡水含量/ %	温度/ °C	Langmuir拟合			解吸式拟合			
			a_s	b_s	R^2	a_d	b_d	c	R^2
DFS4#	10.14	25	11.563	0.448	0.992	8.623	0.701	0.949	0.996
		30	11.566	0.396	0.990	8.341	0.619	0.994	0.997
		35	11.079	0.382	0.993	8.040	0.597	0.973	0.998
		40	10.725	0.374	0.993	7.698	0.543	1.039	0.999
		45	10.238	0.382	0.993	7.380	0.568	1.009	0.998
SGZ11#	3.01	25	16.370	0.513	0.998	14.130	0.807	0.930	0.995
		30	15.730	0.506	0.998	13.380	0.801	1.020	0.997
		35	15.210	0.493	0.997	12.330	0.795	1.490	0.995
		40	14.730	0.487	0.997	11.720	0.811	1.570	0.993
		45	13.890	0.486	0.999	11.390	0.791	1.210	0.991
SH3#	4.19	25	37.030	0.430	0.998	29.850	0.721	3.250	0.995
		30	35.240	0.410	0.998	27.860	0.715	3.290	0.992
		35	33.970	0.370	0.997	25.920	0.706	3.340	0.993
		40	32.450	0.340	0.997	23.760	0.695	3.560	0.994
		45	30.910	0.310	0.999	22.320	0.687	3.120	0.996

注: a_s 、 a_d 为煤样极限吸附量; b_s 、 b_d 分别为吸附、解吸速度与吸附热综合参数; R^2 为拟合度; c 为常数或称残余吸附量。

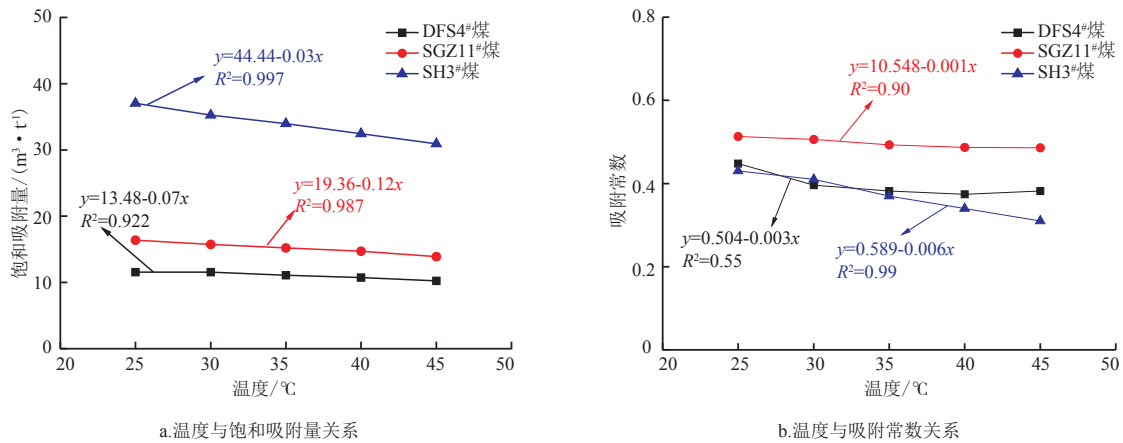


图4 温度与饱和吸附量、吸附常数的关系

Fig. 4 Relation between temperature and saturation adsorption capacity, adsorption constant

度不仅可以影响气体分子活跃程度,也会改变煤的孔隙结构和表面性质^[15]。残余吸附量随温度的变化实际是以上两种效果的叠加,并且温度对中高煤阶孔隙结构和表面性质的作用较低煤阶更复杂。就残

余吸附量而言,中高煤阶在温度较低时,以温度引起的孔隙结构变化效应为主,而温度较高时,以温度引起的分子活跃度改变效应为主,两种效应的强弱转换温度约为40℃。但是,低煤阶中,主要以温度引起

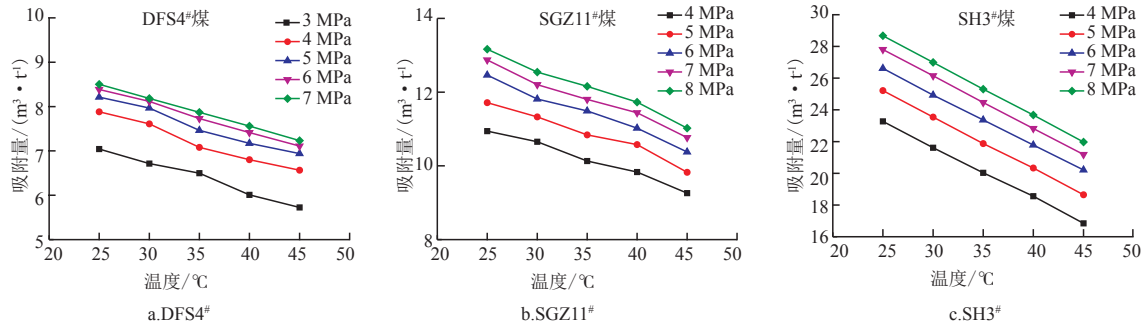


图5 等压条件下温度与饱和吸附量关系

Fig. 5 Relation between temperature and saturated adsorption capacity under isobaric conditions

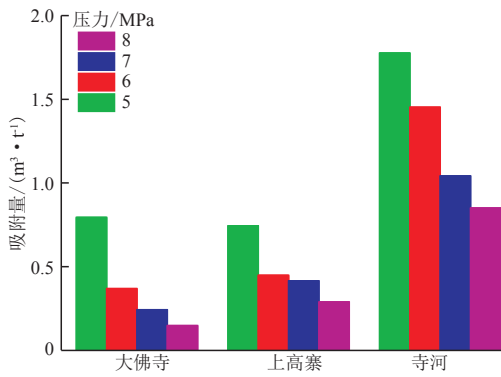


图6 不同煤样压力与吸附量增量关系

Fig. 6 Relation between pressure and adsorption capacity of different coal samples

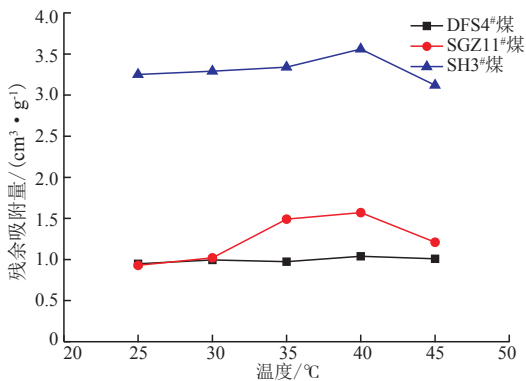


图7 残余吸附量与温度关系

Fig. 7 Relation between residual adsorption and temperature

的孔隙结构变化效应为主,但强度有限。

2.3 热力学特征

利用等温吸附解吸实验数据,可以通过 Clausius-Clapeyron 方程间接计算煤层气吸附/解吸过程的等量吸附热^[6],公式如下:

$$\frac{d \ln f}{dT} = \frac{q^{st}}{RT} \quad (4)$$

$$f = pZ \quad (5)$$

据上述关系有:

$$q^{st} = -RB \quad (6)$$

式中: q^{st} 表示等量吸附热,kJ/mol; R 为气体常数,取8.314 J/(mol·K); T 表示温度,K; f 表示逸度,Pa; p 为气体吸附的平衡压力,MPa; Z 表示压缩因子; B 为线性拟合关系的斜率。

设定不同的吸附量,计算DFS4#、SGZ11#、SH3#升压吸附和降压解吸过程中的相应等量吸附热(图8)。结果表明,升压过程中的等量吸附热均小于降压过程的等量吸附热,即吸附量一定,升压吸附释放的吸附热均小于降压解吸的吸附热,表明吸附和解吸过程存在能量差,从能量的角度解释了吸附和解吸不是完全可逆的,若要解吸相同吸附量甲烷,势必需要从外界环境中吸收能量,这是存在解吸滞后的本质原因。

随着吸附量的增加,等量吸附热也呈线性递增,说明吸附是一个持续放热的过程,吸附量越大,释放的热量越多。升压过程中SH3#等量吸附热值最大,即放出热值最大,更容易吸附甲烷,其次为DFS4#,SGZ11#最小。降压过程中,SH3#等量吸附热值最大,即吸收热值最大,最难解吸,其次为DFS4#,SGZ11#最小。

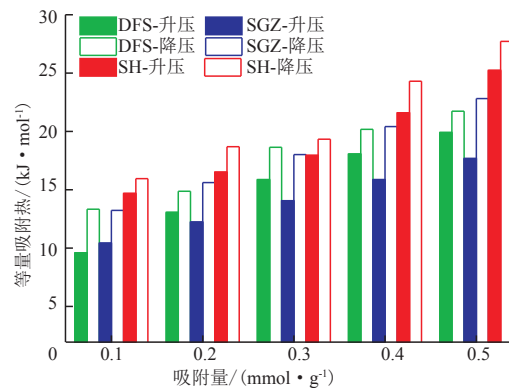


图8 吸附量与吸附热关系

Fig. 8 Relation between adsorption capacity and adsorption heat

3 影响因素

3.1 显微组分

煤的显微组分是影响其吸附能力的重要因素之一,体现了成煤原始物质和成煤作用过程差异,并且各显微组分孔隙结构和表面性质差异显著^[3]。煤的吸附量与镜质组含量呈正相关,与惰质组呈负相关(图9),惰质组主要以中、大孔为主,解吸时对甲烷的束缚能力较小,所以惰质组含量较多时,有利于甲烷分子的解吸,而镜质组微孔更加发育,吸附能力较强,且解吸困难,滞后性更显著。惰质组中丝质体的亲甲烷能力强于镜质组,当其中丝质体含量较低时对于煤吸附甲烷的能力影响不明显,并且,惰质组较镜质组亲水性更强,水分增加使得惰质组吸附性能下降。因此,镜质组含量高时,煤吸附甲烷的吸附量也越高,故煤吸附甲烷的能力主要取决于镜质组含量^[17]。DFS4#惰质组含量最高,镜质组含量最低,其饱和和吸附量最低。SH3#的镜质组含量与SGZ11#差别不明显,但是由于SH3#的微孔最为发育,故SH3#的饱和和吸附量最大。

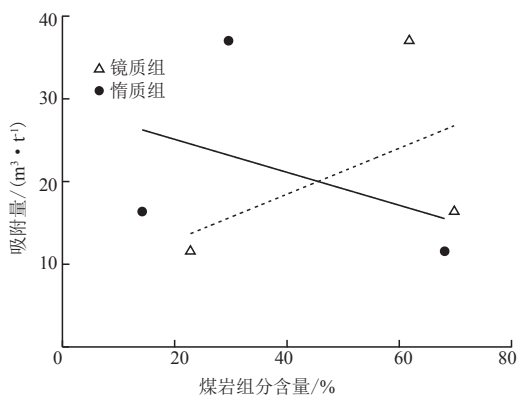


图9 吸附量与煤的显微组分关系

Fig. 9 Relation between adsorption capacity and coal microscopic composition

3.2 孔隙结构

研究表明,墨水瓶形孔对甲烷的吸附能力最强,其次为狭缝平板形孔、圆柱形孔和楔形孔^[18]。煤的孔隙特征直接影响煤的吸附/解吸能力,主要原因是孔喉结构特征,墨水瓶孔型由于孔喉较小,吸附能力强,但是解吸难度增加。SH3#具有较多的墨水瓶孔,与SGZ11#、DFS4#相比,其吸附量最大,解吸滞后程度也大。且SH3#的 D_2 最大,表明其孔隙结构较为复杂,

也增加了解吸难度。相对而言,DFS4#发育开放性孔,故吸附能力较差,但是解吸较容易,滞后程度较小。且DFS4#分形维数 D_2 值较小,表明孔隙结构较为简单,有利于解吸。

4 讨论

随着煤变质程度提高,煤中稠环显著加大,侧链和官能团减少,煤分子定向排列和各向异性显著,分子间距减小,孔隙率降低,比表面积增大,表面自由能增大^[19-20]。由于压实作用,中、低阶煤以小-微孔(10~100 nm)为主,高阶煤以微孔(小于10 nm)为主,因此,吸附甲烷能力不一^[21-22]。吸附过程中随着吸附作用的产生,煤-CH₄吸附平衡体系更加趋于稳定,吸附在煤内表面的甲烷分子,解吸时需要吸收更多的能量用以摆脱与煤表面之间的范德华力。实验结果表明温度升高抑制了吸附作用,随着温度升高,CH₄活化能增强,因此,煤体的饱和吸附量变小,吸附能力降低,而解吸能力增强。煤体吸附CH₄的过程是放热过程,而CH₄气体的解吸过程是吸热过程,解吸过程中等量吸附热均大于吸附过程中的等量吸附热,说明吸附释放的能量小于解吸所需要的能量,从热力学角度说明煤中甲烷的吸附和解吸不是完全可逆的,其结果是必然产生解吸滞后。也有学者^[23-25]通过研究粒煤中甲烷吸附/解吸过程中的温度变化,结果表明升压吸附时测试腔体温度升高,而卸压解吸时,测试腔体温度下降,但是解吸时下降的温度低于吸附时升高的温度,表明解吸同样量的甲烷还需从外界环境中吸收更多的热量,因此,综合说明CH₄解吸存在解吸滞后,而吸附/解吸前后的能量差异会造成解吸滞后。

甲烷在煤储层的赋存状态主要是吸附态和游离态,针对处于吸附态的甲烷,微观上以热力学的角度反映则是解吸时的等量吸附热大于吸附时的等量吸附热。由于等温吸附实验采用的样品是60~80目的粒煤,在制作实验样品过程中外力作用下破坏煤储层原始的孔-裂隙结构,此过程中部分孔隙被封堵,较原始煤储层相比,粒煤产生了更多的微小孔、裂隙。针对处于游离态的甲烷,等温吸附实验时由于是升压吸附,所以在高压状态下游离态甲烷分子可以进入微小孔,部分封闭性孔吸入甲烷后导致孔隙结构变形(孔喉变窄),被吸附的气体分子受到窄小的孔隙通道限制,无法从孔隙中解吸出来^[8]。生产实

际中,由于排水降压以及压裂作用等,同样破坏煤储层的原始孔隙、裂隙结构,封堵部分甲烷解吸通道,导致解吸滞后。

因此,解吸滞后效应产生,归结于两个层面:①处于吸附态的甲烷由于解吸需要的等量吸附热(吸收能量)大于吸附时的等量吸附热(释放能量),存在能量差异,吸附态转变为游离态需要从外界环境吸取能量;②处于游离态的甲烷,由于高压作用下进入微小孔,致使煤基质膨胀变形,孔隙结构改变,导致甲烷解吸受限,造成解吸滞后,此时需要较大的压差(能量)才能使得封堵的甲烷解吸。

5 结论

1) 煤样的镜质组反射率 $R_{o,max}$ 分别为 0.43%、1.26%、3.27%,低阶煤样品镜质组含量低、惰质组含量高、挥发分高和固定碳高,中、高阶样品则反之。DFS4#比表面积最大,SH3#次之,SGZ11#最小,随煤阶增高比表面积大小呈“V”型变化,BJH孔容变化规律与比表面积一致。采用FHH理论计算的不同压力段分形维数 D_1 和 D_2 ,表明随着分形维数 D_1 、 D_2 值的增加,煤的饱和吸附量、残余吸附量均呈先下降后回升的趋势。

2) 煤变质程度增加,煤对 CH_4 的吸附能力显著增强。同一温度下,SH3#的饱和吸附量最大,SGZ11#次之,DFS4#的饱和吸附量最小,解吸过程的残余吸附量情况与之相似。温度升高,SH3#和SGZ11#的残余吸附量呈先上升后下降的趋势,以 40℃为拐点,所以应该综合考虑温度对气体分子活化和煤的孔隙结构的影响。

3) 等压吸附过程中,SH3#的吸附量增加最快,SGZ11#次之,DFS4#最小。低压阶段($p < 4$ MPa)时,随压力增大,吸附量显著增加,但高压阶段($p > 4$ MPa),吸附量随压力变化并不明显,而是逐渐趋于稳定。

4) DFS4#、SGZ11#、SH3#三个煤样解吸过程中等量吸附热均大于吸附过程中的等量吸附热,表明解吸过程需要持续从体系外吸收热量,吸附和解吸过程中产生的能量差异会造成解吸滞后效应,等量吸附热值差值越大,滞后越显著。

参考文献

[1] 穆福元,王红岩,吴京桐,等.中国煤层气开发实践与建议[J].天然气工业,2018,38(9):55-60.
MU F Y, WANG H Y, WU J T, et al. Practice of and suggestions on CBM development in China[J]. Natural Gas Industry, 2018, 38

(9): 55-60.

- [2] 乔军伟.低阶煤孔隙特征与解吸规律研究[D].西安:西安科技大学,2009.
QIAO J W. Research on low rank coal of pore characteristics and desorption rules[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2009.
- [3] LI P, MA D M, ZHANG J C, et al. Wettability modification and its influence on methane adsorption/desorption: A case study in the Ordos Basin, China[J]. Energy Science & Engineering, 2020, 8(3): 804-816.
- [4] 蔺亚兵.煤层气解吸滞后效应研究[D].西安:西安科技大学,2012.
LIN Y B. Study on coalbed methane desorption hysteresis effect[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2012.
- [5] 杨兆中,徐鸿涛,付婧,等.基于分子模拟的煤层 CH_4 解吸规律研究[J].油气藏评价与开发,2016,6(5):67-71.
YANG Z Z, XU H T, FU Q, et al. CH_4 desorption rule in coalbed based on molecule simulation[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2016, 6(5): 67-71
- [6] 马东民,张遂安,王鹏刚,等.煤层气解吸的温度效应[J].煤田地质与勘探,2011,39(1):20-24.
MA D M, ZHANG S A, WANG P G, et al. Mechanism of coalbed methane desorption at different temperatures[J]. Coal Geology & Exploration, 2011, 39(1): 20-24.
- [7] 严敏,龙航,白杨,等.温度效应对煤层瓦斯吸附解吸特性影响的实验研究[J].矿业安全与环保,2019,46(3):6-10.
YAN M, LONG H, BAI Y, et al. Experimental study on the effect of temperature effect on coal seam gas adsorption and desorption[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2019, 46(3): 6-10.
- [8] 王公达,REN T X,齐庆新,等.吸附解吸迟滞现象机理及其对深部煤层气开发的影响[J].煤炭学报,2016,41(1):49-56.
WANG G D, REN T G, QI Q X, et al. Mechanism of adsorption-desorption hysteresis and its influence on deep CBM recovery[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(1): 49-56.
- [9] 张遂安,叶建平,唐书恒,等.煤对甲烷气体吸附-解吸机理的可逆性实验研究[J].天然气工业,2005,25(1):44-46.
ZHANG S A, YE J P, TANG S H, et al. Theoretical analysis of coal-methane adsorption/desorption mechanism and its reversibility experimental study[J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(1): 44-46.
- [10] 马东民,马薇,蔺亚兵.煤层气解吸滞后特征分析[J].煤炭学报,2012,37(11):1885-1889.
MA D M, MA W, LIN Y B. Desorption hysteresis characteristics of CBM[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(11): 1885-1889.
- [11] 李沛,马东民,张辉,等.高、低阶煤润湿性对甲烷吸附/解吸的影响[J].煤田地质与勘探,2016,44(5):80-85.
LI P, MA D M, ZHANG H, et al. Influence of high and low rank coal wettability and methane adsorption/desorption characteristics[J]. Coal Geology & Exploration, 2016, 44(5): 80-85.
- [12] 张慧杰,张浪,汪东,等.煤变质程度对瓦斯吸附能力的控制作用[J].煤矿安全,2017,48(7):5-8.
ZHANG H J, ZHANG L, WANG D, et al. Control effect of metamorphic grade of coal on gas adsorption capacity[J]. Safety in Coal Mines, 2017, 48(7): 5-8.
- [13] 李子文,郝志勇,庞源,等.煤的分形维数及其对瓦斯吸附的影响[J].煤炭学报,2015,40(4):863-869.
LI Z W, HAO Z Y, PANG Y, et al. Fractal dimensions of coal and their influence on methane adsorption[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(4): 863-869.

(下转第38页)