

文章编号:0253-9993(2012)05-0794-04

# 高温高压平衡水条件下煤吸附 $\text{CH}_4$ 实验

刘高峰<sup>1,2</sup>, 张子成<sup>1,2</sup>, 宋志敏<sup>1</sup>, 郎伟伟<sup>1</sup>

(1. 河南理工大学 资源环境学院,河南 焦作 454000;2. 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地(河南理工大学),河南 焦作 454000)

**摘要:**以北皂矿的褐煤、蔡园矿的气煤、西曲矿的焦煤和古汉山矿的无烟煤作为研究煤样,模拟深部煤层的实际温度、压力和水分含量条件,进行高温高压平衡水条件下煤吸附  $\text{CH}_4$  实验。实验结果表明:褐煤的朗格缪尔体积( $V_L$ )随温度的升高而减小;焦煤的朗格缪尔体积随温度的升高而增大;气煤和无烟煤的朗格缪尔体积随温度的升高先增大,后减小。研究表明:煤层埋藏深度增加,温度增高,吸附量减小;温度增高,平衡水分含量降低;平衡水分含量降低,吸附量增大。高温高压平衡水条件下煤吸附  $\text{CH}_4$  的实验结果表现的特性是由于压力、温度和水分对煤吸附的综合作用的结果。在开展深部煤层等温吸附实验研究时,应该选用与模拟深度相对应的温度下平衡水含量的煤样。

**关键词:**高温高压;平衡水;吸附;深部煤层

**中图分类号:**P618. 11      **文献标志码:**A

## Adsorption experiments on $\text{CH}_4$ under the conditions of high temperature and pressure and equilibrium water

LIU Gao-feng<sup>1,2</sup>, ZHANG Zi-xu<sup>1,2</sup>, SONG Zhi-min<sup>1</sup>, LANG Wei-wei<sup>1</sup>

(1. Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. State Key Laboratory Cultivation Base for Gas Geology and Gas Control (Henan Polytechnic University), Jiaozuo 454000, China)

**Abstract:**Under conditions of high temperature and pressure and with equilibrium water, the adsorption experiments on  $\text{CH}_4$  were carried out with lignite, gas coal, coking coal and anthracite. The experiment results show that the  $V_L$  of lignite decreases with increasing temperature, but it is in contrast with the situation about coking coal. And the  $V_L$  of gas coal and anthracite first increases and then decreases with increasing temperature. The coalbed temperature increases with the burial depth increasing, but the elevated temperature causes low adsorption and low moisture content. The adsorption increases because of the elevated moisture content. So, the characteristical results of this adsorption experiments are due to the combined effects of temperature and pressure and water content. The coal samples with equilibrium water corresponding to the simulated temperature shoud be selected to carry out adsorption experiments on deep coalbed.

**Key words:**high temperature and pressure; equilibrium water; adsorption; deep coalbed

我国煤炭及煤层气资源量预测结果显示,埋藏深度2 000 m 以浅的煤炭和煤层气资源总量分别为5.57万亿t 和36.8 万亿  $\text{m}^3$ ,其中,埋深1 000 m 以浅煤炭资源占51.38%,埋深1 000 m 以深煤炭资源占48.62%;埋深1 000 m 以浅煤层气资源占38.86%,埋深1 000 m 以深煤层气资源占61.14%,我国深部煤炭及煤层气资源储量丰富<sup>[1-2]</sup>。

瓦斯(煤层气)与煤同生共体,以  $\text{CH}_4$  为主要成分,主要以吸附态赋存在煤层之中。地层条件下,煤及煤储层的吸附实质上是一定温度和压力条件下固、气、液三相介质耦合作用的结果,涉及到一系列复杂的物理化学过程<sup>[3-7]</sup>,其吸附、解吸气体的能力受到煤基质(吸附剂)、煤层气体(吸附质)和储层条件(温度、压力、水分等)的共同控制<sup>[8-12]</sup>。

收稿日期:2011-05-16      责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41072114);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20104116110002);河南省生物遗迹与成矿过程重点实验室开放基金资助项目(OTMP0905)

作者简介:刘高峰(1982—),男,河南沁阳人,讲师,博士。Tel:0391-3987972, E-mail:liugaofeng82@163.com

我国煤矿开采深度大,平均达540 m,且每年以10~12 m的速度下延,一部分矿井开采深度达到800 m,采深超过1 000 m的矿井已有20多对。先前的煤田勘探开发基本上集中于1 000 m以浅的煤层,而深部煤层的勘探程度相对较低。深部煤层气地质条件有哪些特征?深部煤层三相介质(固、液、气)条件的变化对煤吸附瓦斯的控制机理还不明确<sup>[12~14]</sup>。

鉴于此,在借鉴前人研究成果的基础上<sup>[13~14]</sup>,选择有代表性的煤层煤样,模拟深部煤层的实际温度、压力和水分含量条件,进行等温吸附实验。通过以上研究,探寻深部煤层煤吸附瓦斯的控制机理。此项研究对深部煤层开采瓦斯灾害防治和深部煤层气资源勘探与开发有重要的理论意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品与实验条件

通常情况,深部煤层处于高温高压条件下,而相应温度下的平衡水含量可以较为客观地反映地层条件下煤层的含水状况<sup>[15~16]</sup>,深部煤层瓦斯的主要成分为CH<sub>4</sub>。

实验所用煤样为山东龙口北皂矿的褐煤、山东微山蔡园矿的气煤、山西古交西曲矿的焦煤和河南焦作古汉山矿的无烟煤(样品编号依次为1号、2号、3号和4号),分别进行30,40和50℃平衡水条件的等温吸附实验,实验用吸附质为纯度达99.99%的CH<sub>4</sub>气体,实验压力最大值为18 MPa,平衡压力为15~16 MPa,设置10个平衡吸附压力点,每个压力点的吸附平衡时间为12 h。等温吸附实验设备为河南理工大学“生物遗迹与成矿过程重点实验室”的等温吸附解吸仪(美国Terra Tek公司生产的IS-300型)。此次实验条件,可以模拟到埋藏深度1 000~2 000 m煤层的温度、压力和水分含量条件。实验煤样煤质分析结果见表1。

表1 煤样的煤质分析

Table 1 Coal quality analysis data of coal samples

煤样	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$R_{o,max}$	% 孔隙率	
					1号	2号
1号	1.69	6.45	36.33	0.38	7.25	
2号	2.35	8.15	34.57	0.86	5.00	
3号	0.61	11.14	18.59	1.60	3.42	
4号	1.26	6.31	7.71	3.49	4.61	

注: $R_{o,max}$ 为镜质组平均最大反射率。

### 1.2 高温高压平衡水条件下煤吸附CH<sub>4</sub>实验

按照上述实验条件,采用4个煤样进行了等温吸附实验,等温吸附曲线和实验结果分别如图1和表2

所示,其中, $M_e$ 为平衡水含量; $V_L$ 为朗格缪尔体积; $P_L$ 为朗格缪尔压力。

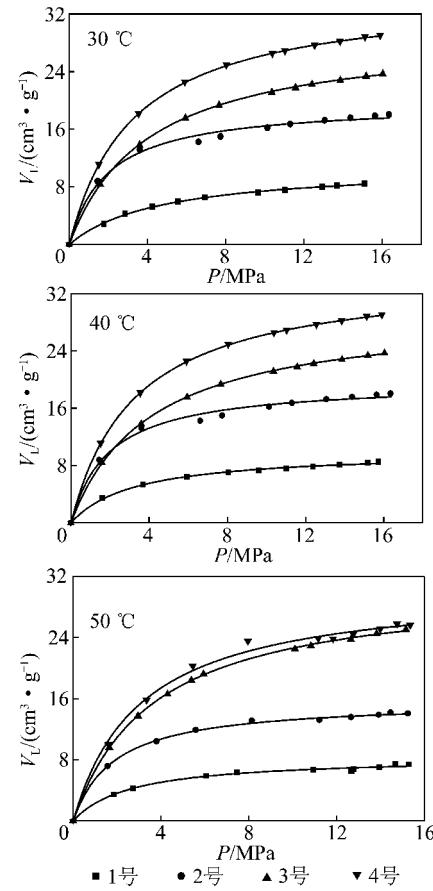


图1 不同温度平衡水条件下等温吸附曲线

Fig. 1 Adsorption isotherm in different temperature

表2 高温高压平衡水条件下煤吸附CH<sub>4</sub>实验结果

Table 2 Adsorption experimental results

煤样	温度/℃	$M_e/%$	$V_L/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$P_L/MPa$
1号	30	5.79	11.02	4.83
	40	4.61	10.15	3.43
	50	4.33	7.81	1.63
2号	30	5.36	16.37	4.18
	40	3.09	19.04	1.40
	50	3.09	14.90	1.15
3号	30	5.10	26.86	3.96
	40	3.83	29.56	4.05
	50	3.21	30.94	3.68
4号	30	5.46	33.19	5.00
	40	4.54	34.93	3.28
	50	4.48	28.11	1.81

## 2 分析与讨论

### 2.1 平衡水含量与煤级和温度的关系

煤的平衡水指煤在规定温度与相对湿度相平衡时的水分。在一个相对封闭的空间内,温度与相对湿

度成反比,即温度越高,相对湿度越低;温度越低,相对湿度就越高。实验温度升高,相对湿度降低,导致煤样平衡水含量降低。

根据表2中的数据,可以绘制煤样的平衡水含量与煤级和温度的关系图,如图2所示。

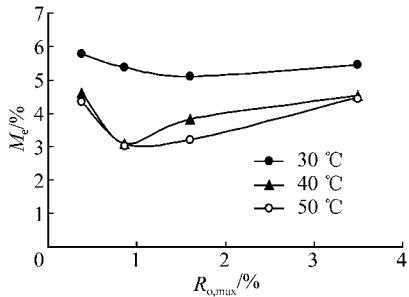


图2 平衡水含量与煤级和温度的关系

Fig. 2 The relationship of equilibrium water content, temperature and coal rank

从图2可以看出,在煤级相同的情况下,实验温度升高,煤样平衡水含量呈降低的趋势,但在30~40 °C降低的趋势十分明显,在40~50 °C阶段却基本保持稳定。表明:同煤级条件下,深部煤层中平衡水含量要低于浅部煤层,但到达一定埋藏深度后,煤层的平衡水含量减小的趋势不明显或可能不再减小,温度因素可能不再对煤层平衡水含量产生影响。相同温度条件下,平衡水含量随煤级的增高先降低后升高。

## 2.2 压力、温度、煤级和水分与吸附量关系

(1)由图1可知,压力加大,煤样对CH<sub>4</sub>的吸附量增加,但吸附量在较低压力段呈线性急速增大,在较高压力段吸附增量趋向于减小,当压力增大到一定程度后吸附趋于饱和,吸附量不再增加。因此,可以推测,在一定埋藏深度下将会出现吸附饱和的现象,压力对煤的吸附性影响不显著。

(2)根据表2中的数据,绘制了不同温度下朗格缪尔体积与煤级的关系图,如图3所示。

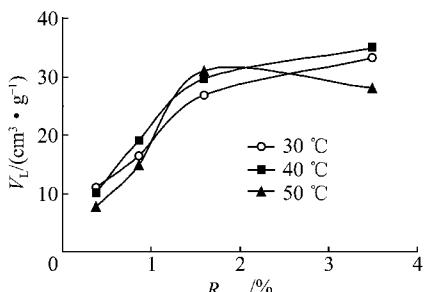


图3 不同温度下朗格缪尔体积与煤级的关系

Fig. 3 The relationship of  $V_L$  and coal rank in different temperature

从图3可以看出,30,40 °C时,煤样的朗格缪尔体积随煤级的增高规律性增大;50 °C时,褐煤至焦煤阶段,煤样的朗格缪尔体积随煤级的增高规律性增大,而焦煤至无烟煤阶段,煤样的朗格缪尔体积随煤级增高而减小。

(3)由表2和图3可知,褐煤的朗格缪尔体积  $V_L(30 °C) > V_L(40 °C) > V_L(50 °C)$ ;气煤的朗格缪尔体积  $V_L(40 °C) > V_L(30 °C) > V_L(50 °C)$ ;焦煤的朗格缪尔体积  $V_L(50 °C) > V_L(40 °C) > V_L(30 °C)$ ;无烟煤的朗格缪尔体积  $V_L(40 °C) > V_L(30 °C) > V_L(50 °C)$ 。

高温高压平衡水条件下煤吸附CH<sub>4</sub>实验结果与以往研究结果有所不同,并没有呈现同一煤样(煤级)的朗格缪尔体积( $V_L$ )随温度升高而规律性减小的趋势。分析表明,以往高温吸附实验研究中,通常用干燥煤样或室温或30 °C下平衡水含量的煤样,进行不同温度下的等温吸附实验<sup>[17~19]</sup>。

本次实验结果显示表明:煤层埋藏深度增加,温度增高,吸附量减小;温度增高,平衡水含量降低;平衡水含量降低,吸附量增大。因此,在进行浅部煤层吸附性研究时,煤层温度恒定或温度变化不大,可以用30 °C下平衡水含量的煤样进行等温吸附实验;但深部煤层随着煤层埋藏深度增加,温度增高,温度变化比较大,在进行等温吸附实验时,应该选用与模拟深度相对应的温度下平衡水含量的煤样,而不能用30 °C下平衡水含量的煤样简单代替。

## 2.3 温度、压力和水分含量对不同煤级煤的吸附性综合作用分析

上述研究表明,深部煤层,相同压力条件下,不同煤级,温度与水分对煤的吸附影响存在差异:温度对褐煤的吸附影响大于水分的影响;温度对焦煤的吸附影响小于水分的影响;而气煤和无烟煤表现为:30 °C向40 °C过渡时,温度的影响小于水分的影响;40 °C向50 °C过渡时,温度的影响大于水分的影响。

## 3 结 论

(1)高压阶段,压力对煤的吸附性影响不显著,推测在一定埋藏深度下将会出现吸附饱和现象。

(2)高温高压平衡水条件下煤吸附CH<sub>4</sub>实验结果显示,褐煤的朗格缪尔体积,随温度升高而减小;焦煤的朗格缪尔体积,随温度升高而增大;气煤和无烟煤的朗格缪尔体积,随温度升高先增大,后减小。

(3)煤层埋藏深度增加,压力增大,吸附量增大;温度增高,吸附量减小;温度增高,平衡水分含量降低;平衡水含量降低,吸附量增大。高温高压平衡水

条件下煤吸附CH<sub>4</sub>实验结果的特性,是压力、温度和水分对煤的吸附综合作用的结果。

(4)深部煤层,相同压力条件下,不同煤级,温度与水分对煤的吸附影响存在差异:温度对褐煤的吸附影响大于水分的影响;温度对焦煤的吸附影响小于水分的影响;而气煤和无烟煤表现为:30℃向40℃过渡时,温度的影响小于水分的影响;40℃向50℃过渡时,温度的影响大于水分的影响。

(5)在开展深部煤层等温吸附实验研究时,应该选用与模拟深度相对应的温度下平衡水含量的煤样。

## 参考文献:

- [1] 叶建平,秦勇,林大扬.中国煤层气资源[M].徐州:中国矿业大学出版社,1998.
- [2] 车长波,杨虎林,李富兵,等.我国煤层气资源勘探开发前景[J].中国矿业,2008,17(5):1-4.  
Che Changbo, Yang Hulin, Li Fubing, et al. Exploration and development prospects of coal bed methane (CBM) resources in China [J]. China Mining Magazine, 2008, 17(5):1-4.
- [3] Amarasekera G, Scarlett M J, Mainwaring D E. Micropore size distribution and specific interactions in coals [J]. Fuel, 1995, 74 (1):115-118.
- [4] Levy J H, Day S J, Killingley J S. Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties[J]. Fuel, 1997, 76(9):813-819.
- [5] Laxminara C H, Crosdai P J. Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40(4):309-325.
- [6] 傅雪海,秦勇.多相介质煤层气储层渗透率预测理论与方法[M].徐州:中国矿业大学出版社,2003.
- [7] 代世峰,张贝贝,朱长生,等.河北开滦矿区晚古生代煤对CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>二元气体等温吸附特性[J].煤炭学报,2009,34(5):577-582.  
Dai Shifeng, Zhang Beibei, Zhu Changsheng, et al. Isothermal adsorption of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixed gas for the late Paleozoic coals from the Kailuan coalfield of Hebei Province [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(5):577-582.
- [8] 张小东,王利丽,张子成.山西古交矿区马兰矿肥煤注水后煤体吸附膨胀行为[J].煤炭学报,2009,34(10):1310-1315.  
Zhang Xiaodong, Wang Lili, Zhang Zixu. Gas-adsorption-swelling characteristics after water injection to fat coal from the Malan Mine, the Gujiao coalfield of Shanxi Province [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(10):1310-1315.
- [9] Yao Y B, Liu D M, Tang D Z, et al. Fractal characterization of adsorption-pores of coals from North China; an investigation on CH<sub>4</sub> adsorption capacity of coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73(1):27-42.
- [10] 钟玲文,郑玉柱,员争荣,等.煤在温度和压力综合影响吸附性能及气含量预测[J].煤炭学报,2002,27(6):581-585.  
Zhong Lingwen, Zheng Yuzhu, Yuan Zhengrong, et al. The adsorption capability of coal under integrated influence of temperature and pressure and predicted of content quantity of coal bed gas [J]. Journal of China Coal Society, 2002, 27(6):581-585.
- [11] 彭苏萍.深部煤炭资源赋存规律与开发地质评价研究现状及今后发展趋势[J].煤,2008,17(2):1-11,27.  
Peng Suping. Present study and development trend of the deepen coal resource distribution and mining geologic evaluation [J]. Coal, 2008, 17(2):1-11,27.
- [12] 张泓,夏宇婧,张群,等.深层煤矿床开采地质条件及其综合探测——现状与问题[J].煤田地质与勘探,2009,37(1):1-12.  
Zhang Hong, Xia Yujing, Zhang Qun, et al. Coal-mining geological conditions and explorations of deep coal deposits: status and problems [J]. Coal Geology and Exploration, 2009, 37(1):1-12.
- [13] 张子成,刘高峰,张小东,等.CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>不同浓度混合气体的吸附-解吸实验[J].煤炭学报,2009,34(4):551-555.  
Zhang Zixu, Liu Gaofeng, Zhang Xiaodong, et al. Adsorption-desorption experiments of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> with different consistency [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(4):551-555.
- [14] 刘高峰,张子成,张小东,等.气肥煤与焦煤的孔隙分布规律及其吸附-解吸特征[J].岩石力学与工程学报,2009,28(8):1587-1592.  
Liu Gaofeng, Zhang Zixu, Zhang Xiaodong, et al. Pore distribution regularity and absorption-desorption characteristics of gas coal and coking coal [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2009, 28(8):1587-1592.
- [15] 秦勇,宋全友,傅雪海.煤层气与常规油气共采可行性探讨——深部煤储层平衡水条件下的吸附效应[J].天然气地球科学,2005,16(4):492-498.  
Qin Yong, Song Quanyou, Fu Xuehai. Discussion on reliability for co-mining the coalbed gas and normal petroleum and natural gas: absorptive effect of deep coal reservoir under condition of balanced water [J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(4):492-498.
- [16] 张群,杨锡禄.平衡水分条件下煤对甲烷的等温吸附特性研究[J].煤炭学报,1999,24(6):566-570.  
Zhang Qun, Yang Xilu. Isothermal adsorption of coals on methane under equilibrium moisture [J]. Journal of China Coal Society, 1999, 24(6):566-570.
- [17] 田永东,李宁.煤对甲烷吸附能力的影响因素[J].西安科技大学学报,2007,27(2):247-250.  
Tian Yongdong, Li Ning. Affecting factors of the coal adsorbing methane capability [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2007, 27(2):247-250.
- [18] 郭淑敏,段小群,徐成法.煤储层条件下平衡湿度测定方法研究[J].焦作工学院学报(自然科学版),2004,23(2):157-160.  
Guo Shumin, Duan Xiaoqun, Xu Chengfa. Moisture content under coal reservoir condition: study on the determination method of balance moisture [J]. Journal of Jiaozuo Institute of Technology (Natural Science ed.) 2004, 23(2):157-160.
- [19] 钟玲文.煤的吸附性能及影响因素[J].地球科学-中国地质大学学报,2004,29(3):327-333.  
Zhong Lingwen. Adsorptive capacity of coals and its affecting factors [J]. Earth Science; Journal of China University of Geosciences, 2004, 29(3):327-333.