

# 液态水影响不同煤级煤吸附甲烷的差异及其机理

张时音, 桑树勋

中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏徐州, 221008

**内容提要:**以 IS-100 等温吸附解吸仪和 MTS815 型电液伺服岩石实验系统为主要实验平台,应用已建立的模拟储层条件下煤样注水和注水试样等温吸附实验方法,对 3 种不同煤级的煤储层样品开展了高压(8~20 MPa)注水和等温吸附实验,发现储层条件下煤层中的液态水(注水煤样)对不同煤级( $0.46\% < R_{0,\max} < 1.72\%$ )煤吸附甲烷影响有差异,其含水量随煤级升高呈 L 型降低,而吸附量则线性增加。笔者认为液态水造成吸附差异的原因是煤体润湿性的差异,对于中低煤级的煤样来说,煤表面的物理化学性质起着控制作用,直接影响着煤体润湿性,吸附势和含水量的曲线都说明了这一点。

**关键词:**液态水; 注水煤样; 煤级; 吸附势

等温吸附实验一直是认识煤储层吸附特性的基本手段。国内 20 世纪 80 年代以前,国外 20 世纪 70 年代以前,煤吸附气体等温吸附实验多采用干燥煤样,但随着对煤吸附气体能力影响因素的研究发现,气态水对煤吸附气体有显著影响,随煤中水分的增加煤吸附气体能力降低;当煤中水分超过临界水分(平衡水分),即气态水达到相对饱和并出现液态水时,煤吸附气体能力不再受水分的影响。并采用 Langmuir 模型和竞争吸附理论进行了定性解释,认为水分子具有极性,煤会优先吸附水分子,从而减少煤对甲烷等气体分子的吸附位(Crosdale et al., 1998; Clarkson et al., 2000; Busch et al., 2003)。地层条件下,煤储层至少达到气态水饱和。籍此,煤吸附气体等温吸附实验多改用平衡水煤样,直到目前,平衡水煤样等温吸附实验仍被作为通用方法来评价煤的吸附特性。实际情况是,地层条件下的原位煤储层都不同程度的含有液态水,液态水充填孔裂隙、润湿煤表面。前人(Joubert et al., 1973; Joubert, 1974)得到液态水不影响煤吸附气体结果的实验条件是:实验煤样的水分是通过常温常压下干燥煤样吸附气态水和浸入液态水来获得,发现液态水也就不会对煤吸附气体产生明显的影响。鉴于此,我们进行了模拟储层条件下煤样注水和注水试样等温吸附实验,发现液态水对煤吸附气体影响显

著(桑树勋等, 2005c)。此次我们对不同煤级的煤进行了注水及其等温吸附实验,初步探讨液态水对不同煤级吸附性能影响的差异及其机理。

## 1 实验方法

我们对采自新疆哈密、山东肥城和鄂尔多斯大宁煤矿这 3 种不同煤级的煤进行了注水实验和注水煤样等温吸附实验。我们设计的煤的注水实验基本过程是:将煤样破碎至 2~5 mm;将煤样置入 105℃ 恒温的干燥箱内进行烘干 2~4 h,使煤样充分干燥并称量;对每个煤样用真空泵进行抽真空,每次抽真空的时间均为 8 h,以保证所有煤样的真空度相同;将抽真空后的煤样直接放入到蒸馏水中,大气压下浸水,每次放入蒸馏水中的时间均为 15 h,称重,得大气压下注水量;在伺服仪(电液伺服岩石力学实验系统, MTS815.02)上用不同的压力(8 MPa、12 MPa、16 MPa 和 20 MPa)对煤样进行注水,注水时间均控制在 3 h。称重后可以得到此时的注水量;将从伺服仪上拿回的煤样装入 IS-100 型等温吸附仪进行等温吸附实验。具体实验方法和内容参见桑树勋等(2005a, 2005b)。

## 2 实验结果

针对液态水对不同煤级的煤吸附性能的影响,我

注:本文为国家重点基础研究发展规划“973”项目(编号 2002CB211703)、国家高技术研究发展计划项目(编号 2007AA06Z220)、教育部科学技术研究重大项目(编号 307014)资助成果。

收稿日期:2008-05-07;改回日期:2008-07-28;责任编辑:周健。

作者简介:张时音,1980年生。博士研究生,主要从事煤层气吸附理论研究。通讯作者:桑树勋,1967年生。博士、教授、博士生导师,主要从事煤、油气地质与勘探、环境地球化学领域的教学和科研工作。Email: shuxunsang@163.com。

们分别对新疆哈密褐煤、山东肥城气煤和鄂尔多斯大宁煤矿的瘦煤进行了模拟地层条件的注水煤样等温吸附实验,实验结果见表 1,其中  $R_{o,max}$  是镜质组最大

反射率(%),  $V_L(m^3/t)$  和  $P_L(MPa)$  是 Langmuir 体积和压力,  $W_E$  是平衡水煤样水分含量(%),  $W_I$  是注水煤样水分含量(%),  $P_I$  是注水压力(MPa)。

表 1 等温吸附实验结果

Table 1 Result of isothermal adsorption experiment

样品产地	镜质组反射率	干燥煤样实验结果			平衡水煤样实验结果			注水煤样实验结果			
	$R_{o,max}(\%)$	$V_L(m^3/t)$	$P_L(MPa)$	$W_E(\%)$	$V_L(m^3/t)$	$P_L(MPa)$	$P_I(MPa)$	$W_I(\%)$	$V_L(m^3/t)$	$P_L(MPa)$	
新疆	0.46	29.71	1.00	6.98	2.86	0.21	8.00	32.72	4.26	0.47	
							12.00	34.71	3.69	0.21	
							16.00	30.36	3.86	0.33	
							20.00	31.36	3.96	0.44	
肥城	0.7	11.08	0.54	5.91	3.75	0.19	8.00	14.86	6.55	0.36	
							12.00	19.13	7.16	2.44	
							16.00	14.15	5.40	0.32	
							20.00	16.44	5.75	0.24	
鄂尔多斯	1.72	21.05	2.20	1.50	20.89	3.99	8.00	16.95	24.96	3.75	
							12.00	15.91	26.48	5.76	
							16.00	12.51	21.85	3.95	
							20.00	17.10	22.89	3.20	

干燥煤样的 3 个煤级的吸附量和镜质组最大反射率的关系表现为:在  $0.46\% < R_{o,max} < 0.7\%$ , 吸附量随煤化程度增高而呈下降趋势,而在  $R_{o,max} > 0.7\%$  后随煤级增高而增高(图 1)。

平衡水煤样的不同煤级 ( $0.46\% < R_{o,max} < 1.72\%$ ) 的吸附能力表现为吸附量随煤化程度增高而增加(图 2a), 而含水量则随煤级的升高而线性降低(图 2b), 这与苏现波(2005)等研究的中低煤级结果相似。

不同煤级的注水煤样的吸附量与平衡水煤样趋势相似, 即随煤级升高吸附量增加, 而含水量随煤级的升高而呈 L 型降低(图 3), 而且注水煤样的含水量明显高于平衡水煤样。

同煤级的注水煤样的吸附量较平衡水煤样的吸附量高, 而随着煤级的升高, 注水煤样的吸附量从开始的低于到接近于至最后的高于干燥煤样的吸附量

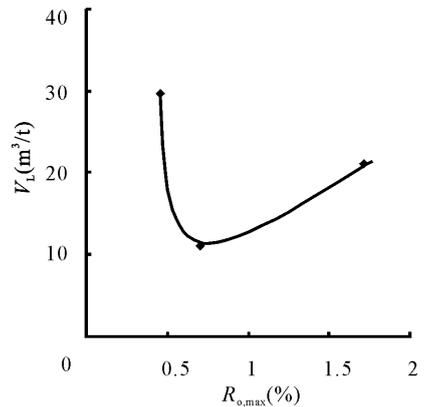


图 1 干燥煤样煤级与吸附量关系图

Fig. 1 Relationship between adsorption capacity and coal rank of dry coal sample

(图 4)。由此可见注水煤样中液态水对不同煤级的煤吸附的甲烷含量有着显著的影响。

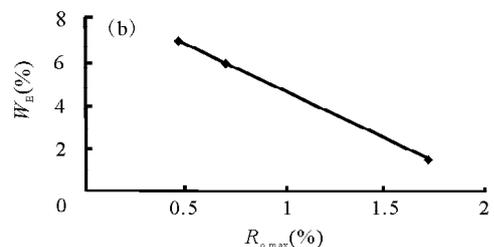
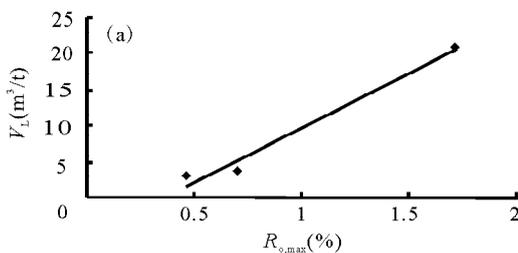


图 2 平衡水煤样煤级与吸附量和含水量关系图

Fig. 2 Relationship between coal rank and adsorption capacity & water content of equilibrium moisture sample

(a)—煤级与吸附量关系图;(b)—煤级与含水量关系图

(a)—Relationship between coal rank and adsorption capacity; (b)—relationship between coal rank and water content

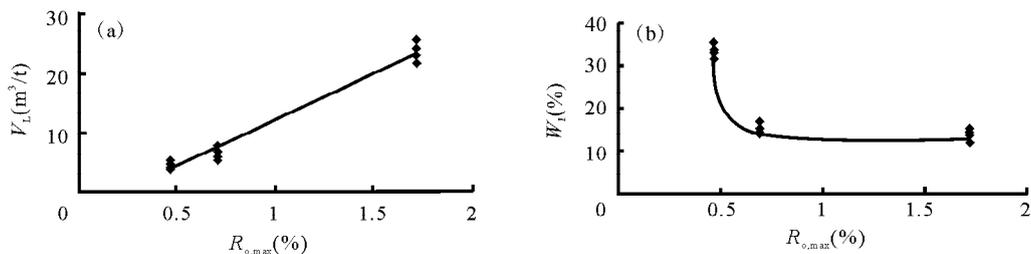


图 3 注水煤样不同煤级与吸附量和含水量关系图

Fig. 3 Relationship between coal rank and adsorption capacity & water content of injection water sample

(a)—煤级与吸附量; (b)—煤级与含水量

(a)—Relationship between coal rank and adsorption capacity; (b)—relationship between coal rank and water content

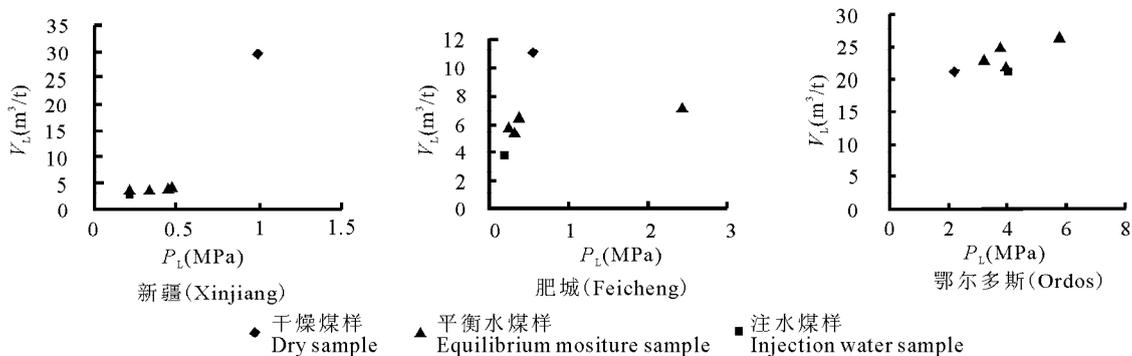


图 4 同煤级不同煤样吸附量图

Fig. 4 Adsorption quantity of different samples in same coal rank

实验采用了不同压力的注水煤样,如图 5 显示,从注水压力和吸附量的关系上来看,低煤级的煤注水压力对吸附量基本没有影响,随煤级的升高,注水压力对吸附量的影响波动明显。

煤样;而注水煤样中水是以液态形式存在,并一定程度上对煤相进行润湿,此时,水分子和甲烷分子竞争不是主要矛盾,致使注水煤样的吸附量明显高于平衡水煤样,但由于润湿煤体表面吸附能力仍比干燥煤样表面的吸附能力弱,而使注水煤样的吸附量低于干燥煤样。而不同煤级液态水含量的不同造成其吸附能力变化也很明显,产生这些差异的原因,笔者认为和煤体润湿程度有关。不同煤级的煤润湿性是不同的。村田逞谄(1992)详细地研究了接触角值和含氧官能团之间的关系,认为:羧基含量是影响煤表面润湿性最主要的因素,褐煤表面化学性质由羧基官能团控制,羟基对润湿性的影响仅次于羧基。低煤级煤由于表面极性官能团较多,接触角较小,而且其煤结构疏松,毛细管发达,内表面积大,因而对水的润湿性较好;随着煤级的增高,表面极性官能团的数量逐渐减少,芳香度增加,润湿性下降(何杰, 2000)。对于中低煤级煤样,煤体润湿性与煤表面的物理化学性质直接相关,而外来压力对煤体润湿性影响较小,这也表现在不同注水压力对同煤级吸附量的影响(图 5)。

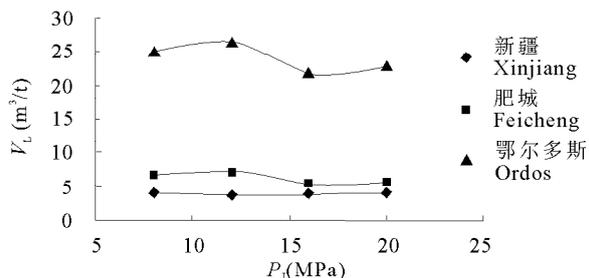


图 5 注水压力与吸附量关系

Fig. 5 Relationship between adsorption capacity and injection pressure

### 3 分析与讨论

通过前面的图表分析不难看出,注水煤样中液态水相对于平衡水中气态水对煤吸附甲烷含量影响十分显著,平衡水煤样中因为气态水的存在和甲烷竞争煤表面的吸附位,导致其吸附量明显小于干燥

早在 1914 年 Polanyi 就提出了吸附势理论,但

用吸附势理论描述煤层甲烷的吸附才刚刚起步,仍处于探索阶段(崔永君等,2005;苏现波等,2006a,2006b)。吸附势理论认为气体与固体之间的吸附作用力为色散力,由吸附势理论建立的吸附势与压

$$\epsilon = \int_p^{p_0} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (1)$$

其中,  $\epsilon$  是吸附势(J/mol),  $P$  为平衡压力(MPa),  $P_0$  是温度为  $T$  时的甲烷虚拟饱和蒸汽压力(MPa),  $R$  是普适气体常数(8.3144 J/mol·K),  $T$  是绝对温度(K)。

由于甲烷在煤体表面的吸附已经高于临界温度,临界条件下的饱和蒸汽压力已失去了物理意义,只作为一参数,本文采用 Dubinin 建立的超临界条件下虚拟饱和蒸汽压力的经验计算公式(Dubinin 1960):

$$P_0 = P_c \left[ \frac{T}{T_c} \right]^2 \quad (2)$$

其中,  $P_c$  是甲烷的临界压力(4.62 MPa),  $T_c$  是甲烷的临界温度(190.6K)。

由(1)式可知,只要气体的性质确定、平衡压力已知就可计算出吸附势。

由于不同煤级吸附量不同,为了对比不同煤级煤吸附势,采用了等体积吸附量计算吸附势并进行比较。即在所有煤样对甲烷的吸附量为 2.5 m<sup>3</sup>/t,计算出不同煤级煤样对甲烷的吸附势(表 2),绘制出吸附势与煤阶的关系图(图 6)。

吸附势越大,煤吸附甲烷的能力就越强;吸附同样体积甲烷时,吸附势高的煤样所需的压力就小,就越容易吸附。

同煤级的注水煤样的吸附势高于平衡水而低于或接近于干燥煤样的吸附势,说明同煤级的煤,注水煤样的吸附能力比平衡水煤样强而低于或接近于干燥煤样,这与吸附量的趋势是一致的,不过不同注水

压力下的吸附势还没有明显的变化趋势。

表 2 吸附势计算结果(J/mol)  
Table 2 Result of adsorption potential (J/mol)

	$R_{o,max}$	干燥煤样	平衡水煤样	注水 8MPa	注水 16MPa	注水 20MPa
新疆	0.46	12212.86	5224.465	7213.461	7434.068	6899.404
肥城	0.7	10846.4	8623.737	9984.286	9431.831	10485.36
鄂尔多斯	1.72	9283.184	7734.61	8392.188	7886.391	8546.168

对于不同煤级的煤吸附势,在 0.46% <  $R_{o,max}$  < 0.7%,此时吸附势随煤级的增加速率增高,即此阶段煤级的微弱增加可造成吸附势的显著增加,这是由于该阶段随煤化作用的加强,煤的芳构化程度增加,有机质结构逐渐紧密,羧基和羟基官能团大量脱落,极性官能团减少,液态水对煤体的润湿性降低,含水量的迅速减小(图 3b),造成煤亲甲烷能力增强,吸附势显著增加。而当 0.7% <  $R_{o,max}$  < 1.72%,水分含量变化很小,吸附势随煤级升高而缓慢降低,此阶段表面性质稳定,但次生孔隙和裂隙的增加,吸附甲烷的有效位的增加,吸附能力快速增强,吸附量显著增加。由此可见,此阶段煤级的煤表面的物理化学性质直接影响了吸附势大小、润湿性程度和吸附量。

通过分析发现,注水煤样和平衡水煤样曲线一致,说明液态水和气态水对不同煤级的影响是一致的,只是影响程度不同。但对比图 3b 和图 2b 的含水量与煤级的关系发现,注水煤样较平衡水样在吸附势理论上似乎更具有说服力。但由于不同煤级的样品选取较少,还不能做出肯定性结论,所以对于不同煤级液态水影响的探讨还需要更多煤级的煤样实验分析研究。

## 4 结论

(1)干燥煤样在 0.46% <  $R_{o,max}$  < 0.7%,吸附

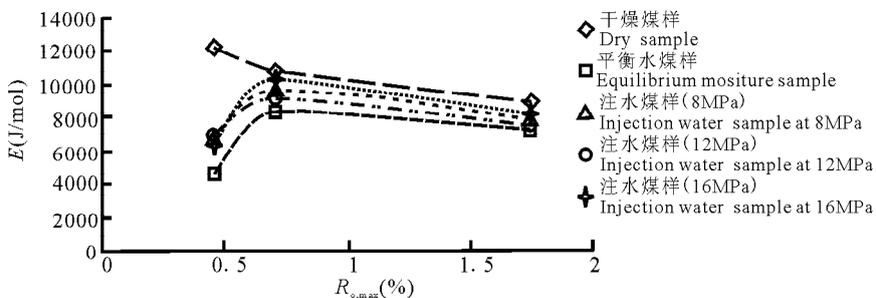


图 6 吸附势与煤级的关系

Fig. 6 Relationship between coal rank and adsorption potential

量随煤化程度增高而呈下降趋势,而在  $R_{o,max} > 0.7\%$  后随煤级增高而增高;平衡水煤样含水量随煤级升高而线性降低,吸附量则随煤化程度增高线性增加;注水煤样的含水量随煤级升高 L 型降低,吸附量则表现为线性增加,且吸附量和含水量明显高于平衡水煤样。由于液态水的影响,随着煤级的升高,注水煤样的吸附量从开始的低于、接近于到最后甚至可能高于干燥煤样的吸附量。

(2)不同煤级液态水含量的不同造成其吸附能力变化也很明显,其原因是煤表面的物理化学性质控制着煤体润湿程度,低煤级的煤因其表面结构和物理结构特性易于润湿,随煤级的升高,润湿性降低,含水量降低,吸附量增加。

(3)  $0.46\% < R_{o,max} < 0.7\%$ , 此阶段煤级的微弱增加可造成水分含量的突减,表面含氧官能团的减少,造成煤亲甲烷能力增强,吸附势显著增加;而当  $0.7\% < R_{o,max} < 1.72\%$ , 表面性质变化不大,水分含量下降不明显,吸附势微弱减少,而煤表面的物理化学性质直接影响着这些变化。

### 参 考 文 献

崔永君,李育辉,张群,等. 2005. 煤吸附甲烷的特征曲线及其在煤层气储集研究中的作用. 科学通报, 50(1):76~81.  
村田逞途. 1992. 煤的润湿性研究及应用. 见:朱春笙,龚祯祥译. 北京:煤炭工业出版社.  
何杰. 2000. 煤的表面结构与润湿性. 选煤技术, 5:13~15.

桑树勋,朱炎铭,张时音,等. 2005a. 煤吸附气体的固气作用机理 I. 煤孔隙结构与固气作用. 天然气工业, 25(1):13~15.  
桑树勋,朱炎铭,张井,等. 2005b. 煤吸附气体的固气作用机理 II. 煤吸附气体的物理过程与理论模型. 天然气工业, 25(1):16~18.  
桑树勋,朱炎铭,张井,等. 2005c. 液态水影响煤吸附甲烷的实验研究:以沁水盆地南部煤储层为例. 科学通报, 50(增 1):70~75.  
苏现波,张丽萍,林晓英. 2005. 煤阶对煤的吸附能力的影响. 天然气工业, 25(1):19~21.  
苏现波,林萌,林晓英,等. 2006a. 吸附势理论在煤层甲烷吸附中的应用. 中国煤层气, 3(2):28~30.  
苏现波,刘国伟,郭盛强,等. 2006b. 甲烷在煤表面的吸附势与煤阶的关系. 中国煤层气, 3(3):21~23.  
钟铃文,张新民. 1990. 煤的吸附能力与其煤化程度和煤岩组成间的关系. 煤田地质与勘探, 4:29~35.  
Busch A, Gensterblum Y, Krooss B M. 2003. Methane and CO<sub>2</sub> sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals: pure components and mixtures. International Journal of Coal Geology, 55:205~224.  
Clarkson C R, Bustin R M. 2000. Binary gas adsorption desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. International Journal of Coal Geology, 42:241~271.  
Crosdale P J, Beamish B B, Valix M. 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. International Journal of Coal Geology, 35(1~4):147~158.  
Dubinin M. 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chem. Rev., 60:235~241.  
Joubert J I, Grein C T, Bienstock D. 1973. Sorption of methane in moist coal. Fuel, 52:181~185.  
Joubert J I. 1974. Effect of moisture on the methane capacity of American coals. Fuel, 53:186~191.

## Influence Mechanism of Liquid Water on Methane Adsorption of Coals with Different Ranks

ZHANG Shiyin, SANG Shuxun

College of Mineral Resource and Earth Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, 221008

### Abstract

Based on the established experimental method of water injection coal samples and isothermal adsorption experiments to simulate real reservoir conditions, the Isothermal Adsorption/Desorption System Model IS-100 and Electrohydraulic Servo Rock System Model MTS815 are used as the main apparatuses to carry on injecting water in coals with different ranks under high pressure (8~20 MPa). The conclusion was drawn that liquid water of water injection coal have different influence on methane adsorption of different rank coals ( $0.46\% < R_{o,max} < 1.72\%$ ) under reservoir conditions. The water content decreases in model of "L" and adsorption capacity increase linearly with the increase of coal rank. The adsorption differences caused by the liquid water are attributed to the wettability differences of coal which are mainly controlled by the physical chemistry property of the coal surface in the low—middle rank, demonstrated by the curves of adsorption potential and water content.

**Key words:** liquid water; water injection coal sample; coal rank; adsorption potential