

非低阶煤煤层气解吸关系研究

马东民^{1,2}, 张遂安¹, 彭 瑛³

(1. 中国石油大学(北京) 气体能源开发与利用教育部工程研究中心, 北京 102249;
2. 西安科技大学 地质与环境学院, 陕西 西安 710054; 3. 湖南工业大学 土木工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 煤层气解吸作用的研究可较好地预测产气量和气量持续周期。对当前数个煤层气勘探开发较为活跃地区的煤进行了吸附解吸实验, 通过对实验数据拟合分析, 得到煤层气降压解吸服从数学模型 $V_d = \frac{a_d b_d p}{1 + b_d p} + c$ 。在煤层气井排水降压产气过程中, 采用此模型对煤层气的解吸量进行计算, 揭示了降压解吸滞后是由于剩余含气量 c 的存在, 解吸量 a_d 与最大含气量 a_{\max} 线性相关, 最大解吸率为 c/a_{\max} , 生产上要提高解吸量只能通过改变吸附系统吸附热与解吸速率。通过 2 口直井与 2 口水平井的排采实践对本文研究结论进行了验证。

关键词: 非低阶煤; 煤层气; 降压解吸关系

中图分类号: P618.11

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)01-0011-05

Experimental Study of Coalbed Methane Desorption Formula of Non-Low Rank Coal

Ma Dongmin^{1,2}, Zhang Suian¹, Peng Ying³

(1. Gas Energy Development Research Center of the Ministry of Education, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. Geology and Environment School, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;
3. College of Civil Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Research of the coalbed methane (CBM) desorption can be used to predict gas production and gas continued period. The adsorption and desorption experiments for the coals are made in some active CBM exploration and development regions. Through the analysis of experimental data, the pressure-reduced desorption formula for the CBM follows $V_d = \frac{a_d b_d p}{1 + b_d p} + c$. Calculates the CBM desorption quantity with the formula during the well drainage process. It reveals that the lag of pressure reducing desorption is due to the presence of residual gas content c , the desorption quantity a_d and the maximum gas content a_{\max} show a linear correlation, the maximum desorption rate is c/a_{\max} , and improves the desorption in the production only by changing the heat of adsorption and the desorption rate. It is verified through the drainage practice of two vertical wells and two horizontal wells.

Keywords: non-low rank coal; coalbed methane; pressure-reduced desorption formula

煤层气井生产方式是排水-降压-产气, 生产机理是解吸-扩散-渗流, 可见解吸是前提, 降压是关键。目前我国的煤层气产业在山西沁水盆地南部晋城寺河矿区、陕西韩城象山地区得到长足发展, 在山西

收稿日期: 2010-09-08

基金项目: 国家科技重大专项基金资助项目(2008ZX05040), 陕西省教育厅科技计划基金资助项目(2010JK684)

作者简介: 马东民(1967-), 男, 陕西合阳人, 西安科技大学副教授, 中国石油大学(北京)博士后, 主要从事煤层气地质与工程的科研与教学工作, E-mail: mdm6757@126.com

河东煤田柳林地区、陕西彬长黄陵地区正在迅速发展。目前煤层气产业界对解吸作用的研究集中在钻井取芯测试阶段,但是保压取芯技术难以实施,这就导致了损失气量难于计算、临界解吸压力计算错误,排采工作制度制定不合理甚至造成储层损伤的严重问题。当前煤层气开发活跃区在我国属于非低阶煤区,因此,笔者的着眼点就是对非低阶煤煤层气解吸关系进行实验研究。

1 实验研究对象和方法

1.1 研究对象

实验研究对象的选择本着2个原则:其一,主要针对当前我国煤层气勘探开发较为活跃的沁南地区、河东地区、韩城矿区、黄陵矿区;其二,实验样品为非低阶煤(镜质组最大反射率 $R_0 > 0.70\%$ 或可燃基挥发分含量 $V_r < 33\%$)。选择4个矿区中能代表中高阶变质序列的煤种(RN-FM-JM-SM-PM-WY),同时也符合当前煤层气产业发展区的需要。

本次实验的样品采集于山西寺河煤矿3#WY,寨崖底煤矿9#JM,陕西象山井田3#SM和5#PM,桑树坪井田11#PM,黄陵二号煤矿2#RN(FM因分布局限未采集)。分析时韩城矿区使用象山井田3#SM的实验结果。

1.2 实验方法

吸附/解吸实验按照GB/T19560—2004《煤的高压容量法等温吸附实验方法》进行,采用AST-2000型吸附/解吸仿真实验仪进行实验。

1) 采样与实验样品制备。按照全层样的采样原则采集原煤样,按照GB/T19560—2004所述方法,经过破碎、粉碎、筛分过程将原煤样制成符合要求的60~80目的空气干燥基煤样。

2) 平衡水实验。实验样品的平衡水分处理参考ASTM(American society for testing material,即美国试验材料学会)的标准执行。经过称样、浸水、抽滤、湿度平衡等步骤,最后计算平衡时所含水分的质量分数,计算公式为:

$$w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

式中: $w(\text{H}_2\text{O})$ 为样品平衡时所含水分的质量分数,单位为%;

M_1 为湿度平衡后煤样质量,单位为g;

M_2 为烘干后空气干燥基煤样质量,单位为g。

3) 吸附/解吸实验设备密封性检验。第1步,将完成平衡水测定的煤样加入样品缸,密封后将其装入恒温箱中。第2步,打开进气管道的阀门,将He充入参照缸和样品缸,达到一定压力后关闭进气阀。第3

步,保持6h以上,观测各个缸的压力是否有明显变化。若有明显变化,需检测设备的接头处是否漏气;若无明显变化,增加充气压力,重复步骤2直至充气压力达到实验所需的最高值。

4) 样品缸自由空间体积测定。样品缸自由空间体积是指样品缸装入煤样后煤样颗粒之间的空隙、煤样颗粒内部微细空隙、样品缸剩余的空间、连接管和阀门内部空间的体积之总和。测量样品缸自由空间体积的方法是:在一定的温度和压力下,选用一种吸附量可以忽略的气体(He),通过气体膨胀来探测样品缸自由空间体积,该方法实际上是用参比流体(He)的体积来表征样品缸系统中的自由空间体积。

5) 等温吸附/解吸实验。等温吸附实验是一个加压-平衡-加压的过程。等温解吸实验的操作其实是等温吸附实验的逆操作,即为降压-平衡-降压的重复过程。实验原理图分别如图1和图2所示。

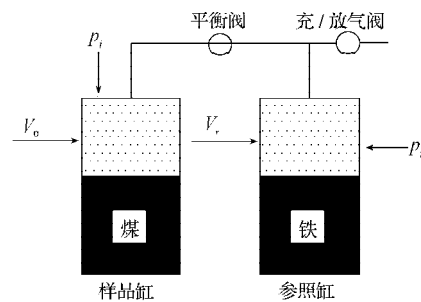


图1 吸附平衡压力为 p_i 时的系统状态

Fig. 1 The status of adsorption system at the pressure p_i

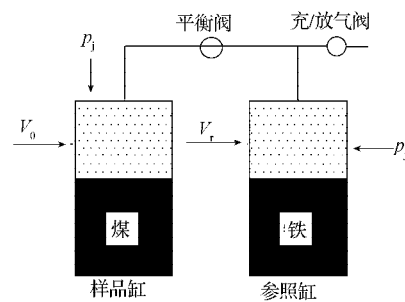


图2 解吸平衡压力为 p_i 时的系统状态

Fig. 2 The status of desorption system at the pressure p_i

最后,根据采集的系统数据进行不同平衡压力下吸附过程、解吸过程含气量的计算。

2 实验结果

实验时,温度为30℃;各矿区煤样平衡时所含水分的质量分数分别为:黄陵二矿2#2.181%,寨崖底9#1.32%,象山3#2.472%,象山5#6.273%,桑树坪11#6.678%,寺河3#1.886%。

6个样品的吸附/解吸实验结果如图3和图4所示。

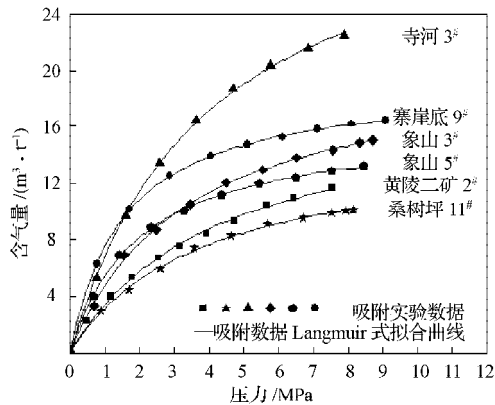


图3 吸附实验中样品压力与含气量间的关系

Fig. 3 The relationship between the pressure and gas content of the samples in adsorption experiments

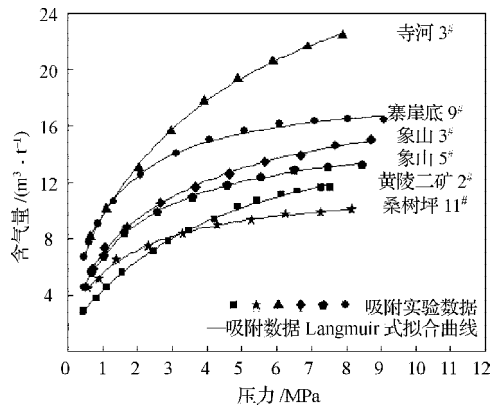


图4 解吸实验中样品压力与含气量间的关系

Fig. 4 The relationship between the pressure and gas content of the samples in desorption experiments

比较图3和图4可以看出: 1) 解吸作用滞后于吸附作用; 2) 解吸作用存在匮乏压力点; 3) 降压过程的解吸量小于升压过程的吸附量。

3 数学分析

3.1 不同函数拟合

针对实验数据与其曲线变化特征, 笔者进行了

Langmuir 方程、三次多项式、四次多项式、对数函数、指数函数、综合模型、Weibull 函数、Langmuir 方程改造式 8 种函数的数学拟合, 其中吸附实验数据的 Langmuir 方程拟合结果误差较小, 拟合程度较高。解吸数据的 Weibull 函数与实验数据的拟合程度较高, 误差较小, 尤以降压解吸关系式 (以下简称解吸式) 拟合效果最好, 拟合曲线见图 3 和图 4。

吸附数据拟合的 Langmuir 方程式为:

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

式中: V_a 为吸附过程不同压力 p 下煤样的含气量, m^3/t ; a_a 为吸附过程的饱和吸附量, m^3/t ; b_a 为吸附过程吸附热与解吸速率有关的常数; p 为当前实验压力, MPa。

解吸实验数据拟合的 Weibull 函数为:

$$V = V_0 \times [1 - \exp(-bp^q)], \quad (2)$$

式中: V 为不同压力 p 下煤样的含气量, m^3/t ; V_0 为饱和吸附量, m^3/t ; b 为吸附热, MJ; p 为实验压力, MPa; q 为吸附层数。

解吸实验数据的解吸式为:

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

式中: V_d 为解吸过程不同压力 p 下煤样的含气量, m^3/t ; a_d 为解吸过程的饱和吸附量, m^3/t ; b_d 为解吸过程吸附热与解吸速率有关的常数; p 为当前实验压力, MPa; c 为残余气量, m^3/t 。

3.2 不同函数拟合的参数特征

Weibull 函数是根据各煤种含有不同曲率分布的孔隙而推得, 尽管它对解吸数据的数学关系的分析可信度高, 但是 Weibull 函数中 b 和 q 这 2 个参数的量纲无法确定, 利用式 (1) 和式 (3) 来模拟甲烷在储层温度 (恒温) 条件下的吸附与解吸。煤层气吸附实验数据的 Langmuir 方程拟合与解吸实验数据的解吸式拟合参数汇总于表 1。

表1 实验数据的数学拟合参数

Table 1 The mathematical fitting parameters of the experimental data

样品	吸附数据 Langmuir 方程拟合				解吸数据的解吸式拟合				
	a_a	b_a	R^2	Δ	a_d	b_d	c	R^2	Δ
黄陵二矿 2# (RN)	18.132	0.233	0.998	0.035	17.153	0.215	1.301	0.999	0.017
寨崖底 9# (JM)	19.252	0.643	0.998	0.023	16.561	0.824	2.154	0.998	0.023
象山井田 3# (SM)	20.837	0.297	0.998	0.029	16.030	0.322	3.111	0.998	0.023
寺河煤矿 3# (WY)	34.031	0.253	0.999	0.027	28.642	0.212	4.654	0.999	0.021

由表 1 中实验数据可以看出: 1) 解吸曲线高于吸附曲线, 与 $a_a > a_d$ 的表征结果一致; 2) 解吸曲线与原点不相交, 是因为有剩余含气量 c 的存在而造成的;

3) 吸附实验数据的 Langmuir 方程与解吸实验数据的解吸式拟合度 R^2 皆较高, 误差 Δ 皆较小, 说明其 Langmuir 数学模拟与实验结果相符合。

4 结果与讨论

4.1 解吸与吸附的差异

吸附过程：煤层气的吸附是压力上升过程中吸附剂（煤基质）与吸附质（煤层气组分 - 甲烷）之间范德华力作用而引起的煤层气含量变化的过程。吸附质（甲烷）与吸附剂（煤）之间的范德华力主要表现为色散力，随着压力变化，吸附量的变化主要是由煤的比表面积决定的。在增压吸附过程中，样品缸的温度有增大趋势，主要表象是放热。在恒温环境下，当前在

工程实践中主要利用 Langmuir 方程 $V_a = \frac{a_a b_a p}{1 + b_a p}$ 来拟合吸附量与压力的关系^[1]。通过对实验结果进行数学拟合，表明了该方程拟合度较高^[2]，误差较小，对比许锋等人对活性炭吸附性能的研究，两者结果也十分一致。可见在吸附作用中，随着煤变质程度提高，最大吸附量 a_a 值逐渐增大，符合传统认识^[3-5]。

解吸过程：从植物的泥炭沼泽化阶段开始，煤层气由地质历史时期形成，因此煤层气的解吸不同于其他吸附剂的解吸。煤层气的含气量是成煤作用与变质作用过程中自生自储与饱和吸附后逸散量、不同构造作用阶段捕获量、煤层抬升后散失量的综合，因此存在于煤储层中的煤层气有多种形式：即物理吸附、固溶、水溶、水基络合、游离、化学吸附等^[6]。从表 2 可看出液氮分析结果，非低阶煤孔隙度较低，4 个样品平衡时所含水的质量分数皆小于 3.5%，与孔隙度没有关联，即非低阶煤孔隙以小孔与微孔发育为主^[5]。以 30℃、最大实验压力 8.5 MPa 条件下，甲烷在蒸馏水中的最大溶解度为 2.7~3.6 m³/m³ 计算，可得煤内含水溶解甲烷量为 0.072~0.108 m³/t，这对于通常测定的含气量影响不大，同时说明储层矿化水溶解甲烷的能力更差，故因压力变化对含气量变化的影响较小，可以忽略。大孔与中孔中呈游离态的甲烷分子可以理解为吸附/解吸动态平衡量，压力变化对其影响不大，可以看作常数。甲烷的固溶主要发生于孔隙边距为 0.76 nm 的孔隙空间，难于逸散，作为含气量的组成部分，可以看作常数。对于水基络合，以目前主流观点的络合物分子为 CH₄·5.75H₂O 进行计算，甲烷成为游离态所要吸收的热量（108 kJ/mol）是其寺河 3#WY 极限吸附热（22.176 kJ/mol）的 5 倍，压降对其影响不大，可以在压降条件下看作常数。因此，地质历史时期自生自储的煤层气储层含气量主要由物理吸附、化学吸附与固溶组分构成，将式（3）变形即得到煤层气的可解吸总量为：

$$V_d - c = \frac{a_d b_d p}{1 + b_d p}, \quad (4)$$

式（4）左边表明了降压解吸总量，即可降压解吸部分与难于降压解吸部分之差。

表2 实验样品液氮实验分析结果

Table 2 Experimental analysis of liquid nitrogen of the samples

样品	孔隙度 / 大孔 / 中孔 / 小孔 / 微孔 / 孔径					孔径 / nm	
	%	%	%	%	%		
黄陵二矿 2#RN	6.722	20.116	24.168	27.264	28.452	121.641	
寨崖底 9#	JM	5.463	17.648	26.177	26.189	29.986	89.534
象山 3#	SM	3.857	13.624	18.562	31.208	36.606	15.264
寺河 3#	WY	3.542	10.187	9.105	34.183	46.525	4.462

4.2 解吸式分析

吸附作用最为简便直观的表征是以 Langmuir 的 4 个假设为条件的 Langmuir 方程表征。煤层气的主体组分为 CH₄，其分子直径为 0.414 nm，针对于孔径为 4.5~122 nm 的非低阶煤孔隙来说，主要表现为气-固界面的物理吸附。在解吸作用过程中，物理吸附状态的量为 $V_d - c$ ，其随着压力变化的规律符合 Langmuir 方程。煤层气井排水-降压-采气（以下简称排采）过程中，随着压力由 $p_j \rightarrow p_i$ 变化，降压解吸量为：

$$V = \frac{a_d b_d p_j}{1 + b_d p_j} - \frac{a_d b_d p_i}{1 + b_d p_i} = \frac{a_d b_d (p_j - p_i)}{k}, \quad (5)$$

式中： k 为普朗克常数。

因排水导致的压差较小，同时 $b_d < 1$ ，故可以将式（5）的分母看作近似等值，则解吸量与压差 $(p_j - p_i)$ ， a_d ， b_d 成正比。其中：压差由排采工作制度确定； a_d 为解吸过程的最大含气量，是定值； b_d 为吸附系数（在不同温度的解吸实验中，随着温度的增大呈几何级数增加）。解吸将导致储层局部温度降低，会阻碍解吸作用。

4.3 应用结果及分析

1) 实验的 4 个地区，实测最大含气量与解吸式中 a_d 基本一致，含气量越大的地区产能越好。直井压裂（储层强化工艺）使用了大量前置液，在沁南煤田潘庄一煤层气生产区的煤层气井统计时发现，环境温度越高，直井的产量越高。同一直井，排水降压到临界解吸压力后，压差越大，产量越高。

2) 从采集样品附近的煤层气测试井测试结果来看，解吸式中 $a_d + c$ 与彬长黄陵矿区大佛寺井田 BH-01 煤层气井（非现代构造抬升区）的实测含气量较为接近，与河东地区寨崖底煤矿附近 NSL-01P 煤层气水平井的测试含气量较为接近，在沁南地区寺河井田东部潘一区 2 口煤层气测试井中验证解吸式中 $a_d + c$ ，发现其与实测含气量数值接近。

3) 对 4 个采集实验样品（沁南地区、河东地区、韩城矿区、黄陵矿区）附近的煤层气井的排采曲线进行分析，判断所得临界解吸压力与利用实测含气量计

算的结果和当前研究结果相符。利用实测含气量对大佛寺水平井与柳林水平井产气高峰时的井底压力进行预测,预测值分别为 1.87 MPa 和 2.15 MPa,韩城、潘庄垂直井持续工业气流的井底压力判断分别为 1.26 MPa 和 1.47 MPa。

4) 煤层气在煤储层中的解吸不同于其他吸附系统的解吸。随着煤化作用与变质作用的持续,压力系统经历了复杂的变化过程。从植物的泥炭沼泽化阶段开始,经历不同的煤变质阶段到当前煤的变质程度,吸附剂始终是在进行孔隙与结构变化的煤体本身,最终煤层气储层系统为自生自储式。含气量是成煤作用与变质作用过程自生自储与饱和吸附后逸散量、不同构造作用阶段捕获量、散失量的综合。煤层气在煤储层中有多种存在形式:物理吸附、化学吸附、固溶、水溶、水基络合、游离等,但是只有范德华力作用为主的物理吸附才受降压解吸控制,非物理吸附态的煤层气含量很少,综合构成了解吸式中的 c 值。现实中煤层气开采的实质是:排水-降低液面-降低井底压力,最终降低井筒附近的储层压力来达到降压解吸,实现煤层气产出的目的。

5) 其他需要研究的问题:解吸作用与井下瓦斯突出和井下负压抽放的关联度值得今后进一步研究;降压持续到临界解吸压力后,排采强度过大往往导致煤体破坏而堵塞,优化排采制度成为煤层气开采的关键问题。

5 结论

煤层气的解吸作用规律是目前煤层气开采过程中产气时间确定与产量预测必需解决的问题,同时解吸率直接影响了煤层气的采收率,是产业规划部门直接面对的问题。

1) 非低阶煤煤层气在降压条件下,降压解吸作用

符合 $V_d = \frac{a_d b_d p}{1 + b_d p} + c$, 解吸滞后的原因是 c 值,该值指明了气固界面非吸附态其他形式存在的煤层含气量;

2) 煤层气井的勘探靶区为 a_d 较高且 c 值较低处。

参考文献:

- [1] 马东民, 韦波, 蔡忠勇. 煤层气解吸特征的实验研究[J]. 地质学报, 2008, 82(10): 1432-1436.
Ma Dongmin, Wei Bo, Cai Zhongyong. Experimental Study of Coalbed Methane Desorption[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(10): 1432-1436.
- [2] 王保玉. 对煤的最大含气量问题的讨论[J]. 西安科技大学学报, 2008, 28(4): 674-679.
Wang Baoyu. A Study on Maximum Methane Content in Coal[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2008, 28(4): 674-679.
- [3] 陶云奇, 许江, 程明俊, 等. 含瓦斯煤渗透率理论分析与试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2009, 28(9): 3363-3370.
Tao Yunqi, Xu Jiang, Cheng Mingjun et al. The Recital Analysis and Experimental Study on Permeability of Gas-bearing Coal[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2009, 28(9): 3363-3370.
- [4] 陈振宏, 贾承造, 宋岩, 等. 高煤阶与低煤阶煤层气藏物性差异及其成因[J]. 石油学报, 2008, 29(29): 179-184.
Chen Zhenhong, Jia Chengzao, Song Yan, et al. Differences and Origin of Physical Properties of Low-Rank and High-Rank Coalbed Methane[J]. Acta Petrol Sinica, 2008, 29(29): 179-184.
- [5] 徐锋, 吴强, 张保勇. 煤层气水合化的基础研究[J]. 化学工程, 2009, 37(2): 63-66.
Xu Feng, Wu Qiang, Zhang Baoyong. Basic Research on Hydration of CBM[J]. Chemical Engineering, 2009, 37(2): 63-66.
- [6] 张遂安, 叶建平, 唐书恒, 等. 煤对甲烷气体吸附-解吸机制的可逆性试验研究[J]. 天然气工业, 2005, 25(1): 44-46.
Zhang Suian, Ye Jianping, Tang Shuheng, et al. Theoretical Analysis of Coal-Methane Adsorption/Desorption Mechanism and Its Reversibility Experimental Study[J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(1): 44-46.

(责任编辑: 李玉珍)