

# 煤层气的解吸/吸附机理研究综述

刘曰武<sup>1</sup> 苏中良<sup>1</sup> 方虹斌<sup>2</sup> 张钧峰<sup>1</sup>

(1. 中国科学院力学研究所 北京 100190; 2. 同济大学航空航天与力学学院 上海 002650)

**摘要** 通过对国内外制约煤层气开发的因素和能源需求的分析,指出了研究煤层气的解吸吸附机理的意义。通过分析国内外解吸吸附机理的研究历史和现状,将煤层气的解吸吸附机理归纳综合为单分子层吸附和多分子层吸附两大类;将煤层气的解吸吸附机理模型归纳为五类,即 Langmuir 等温吸附及其扩展模型、BET 多分子层吸附模型、吸附势理论模型、吸附溶液模型和实验数据拟合分析模型等。对影响煤层气解吸吸附的因素,如煤层的性质、孔隙性结构、煤层气的组分、压力条件和温度条件等进行了详细的分析说明指出,解吸吸附机理未来研究的重点方向是在考虑目前已认识的复杂因素条件下,以研究煤层气吸附状态和煤层气的解吸动态过程为主,尤其是甲烷与水 and 煤层中碳分子的结合与分离的方式。

**关键词** 煤层气 解吸/吸附 机理 模型

## 0 引 言

我国是一个煤炭资源大国,煤层气资源也极为丰富<sup>[1-2]</sup>。但从目前我国绝大多数煤层气井产量低、产量递减快的状况看,制约我国煤层气开发的主要原因有如下几个方面:

(1) 我国煤层气资源条件比较复杂。我国的煤层气资源赋存条件差,虽然煤层含气量较高,但储层特征表现为低压、低渗、低饱和度,解吸速度慢,从而导致煤层气的解吸及运移困难。

(2) 适合我国复杂地质特征的钻井、完井、压裂和排采等核心技术还不够完善。如何扩大解吸体积、提高解吸速度,是未来一段时间要克服的关键问题之一。

(3) 目前国内还没有成熟的煤层气开采理论。美国开采煤层气的成功经验多适合透气性好、含气量高的饱和煤层气藏,而不适合我国煤层气赋存的特点。

(4) 存在制度、管理、资金以及相关配套管网建设等问题。

国外煤层气开发实践证明,钻井技术、煤层气增产技术和储层模拟技术是煤层气开发中的三大关键技术。储层模拟技术是研究煤层气储集、运移和产

出规律,以及确定煤储层特征、煤层气井作业制度与煤层气产量之间关系的有效手段,可为煤层气资源开发潜力的评价和开发方案的优化提供科学依据。

由于煤层气作为一种非常规天然气,其储层特征与常规石油天然气储层特征比较,具有许多独有的特点:储层为煤、气、水三相共存;有微孔隙和天然裂缝组成的双重孔隙系统,微孔隙系统非常发育,吸附能力很强;煤层气的运移包含解吸—扩散—渗流的复杂过程。因此,加快研究适合我国煤层低压、低渗、低饱和度条件下的煤层气开采和注气增产理论及储层模拟研究显得十分重要。而煤层气的解吸/扩散机理,直接决定了煤层气的开采方式、打井方式、注水注气增产方式等,直接影响到煤层气田能否产气,能否高产快产,能否具有稳定气流量等。因此,进一步加强对煤层气解吸/吸附机理的研究,具有非常重要的实际意义。本文基于大量国内外文献资料的研究,进行了以下几方面的主要工作:

(1) 根据制约我国煤层气发展的原因,综合分析了煤层气解吸/吸附的发展历程。

(2) 讨论了煤层气解吸/吸附的一般过程及机理,给出了煤层气吸附五种模式的解释。

(3) 简述几种具有代表性的单组分气体的解吸/吸附理论模型,并简单介绍了多组份气体的解吸吸

[基金项目] 本研究得到国家重大专项“大型气田及煤层气开发”专项支持,课题编号 2009ZX05038001。

[作者简介] 刘曰武,男,研究员,主要从事渗流力学及油气藏工程方面的研究。

附的理论模型, 讨论这些模型之间的异同点。

(4) 对影响解吸/吸附的主要因素, 即温度、压力、含水量、煤质、煤阶等进行了分析。

## 1 煤层气的解吸/吸附理论的国内外研究现状

煤层中煤层气的含量远远超过其自身孔隙的容积, 用溶解态和游离态难以解释这一现象。因此, 必定存在其他赋存状态, 即吸附态。所谓的吸附, 是指气体以凝聚态或累液态被多孔介质所容纳的一个过程, 吸附分为物理吸附和化学吸附。理论和实验证实, 煤岩对煤层气的吸附主要属于物理吸附; 另一方面, 当被吸附的煤层气分子在热运动和振动的作用下, 拥有足够的动能以克服煤体表面引力场的引力作用时, 又重新回到游离状态的煤层气分子群体中, 这一过程称为解吸。解吸与吸附在一定条件下是完全可逆的。

对煤层气解吸/吸附机理的研究, 经历了半个多世纪的发展, 目前已经建立了许多理论与模型。但是由于各地煤矿中煤层的压力、渗透性以及饱和度的不同, 至今尚没有一种成熟的理论或者模型能够精确地描述所有煤层中煤层气的解吸/吸附机理。而国内的煤层气解吸/吸附理论的研究又明显滞后于国际, 成为影响中国煤层气开发的重要原因之一。

国外煤层气的解吸/吸附理论研究分为实验研究与理论研究两部分, 两者相互促进, 相互验证。早在 1966 年, R. B. Anderson 等人<sup>[3]</sup>首先利用体积法测得煤层中甲烷、氮气、二氧化碳等气体的解吸/吸附等温线, 并已经发现了滞后现象。在 70 年代中期, T. C. Ruppel, J. L. Joubert 等人<sup>[4]</sup>完善了体积法, 建立了吸附量与煤岩含水率的关系式。1977 年, A. G. Kim 等人<sup>[5]</sup>进一步建立了包含水分、灰度、煤阶以及压力、温度等多因素的吸附关联式, 主要用于评价浅层、低压的煤层气吸附。80 年代开始, 大量煤层气工作者开始使用 Langmuir 吸附模型来描述煤层气的等温吸附过程, 但是通过实验也发现了 Langmuir 模型的局限性, 如 1986 年 Gregory, J. Bell 等人<sup>[6]</sup>采用体积法, 模拟地层温度研究了高压环境下含水煤阶的吸附特征, 并用 Langmuir 模型关联了吸附实验数据。结果表明, 实验含气量高于实际气田的含气量, 所测得的解吸吸附等温线具有明显的滞后现象, 表明 Langmuir 模型不适合在高压环境下拟合等温吸附实

验数据。90 年代开始, 人们开始注意到煤层气中的其他气体也会影响到煤岩对甲烷的吸附, 并开始着手研究多组分气体的等温吸附模型, 这一阶段, 建立了大量的等温吸附模型, 如拓展的二元气体 Langmuir 模型、理想气体吸附溶液模型、二维状态方程模型以及大量的曲线拟合方程。但是, 所有的这些模型与方程都不同程度地与实际的实验数据发生偏差。国内的煤层气解吸/吸附理论研究起步于 90 年代, 并延续了当时国际研究的方向, 即主要采用 Langmuir 模型来描述等温吸附过程。1997 年, 钱凯、赵庆波等人<sup>[7]</sup>引进了煤吸附等温线的测量装置和体积法测量方法, 总结了国外煤岩吸附影响因素研究方面的成果, 以及 Langmuir 模型在煤岩吸附数据关联及煤层气含气量评价等方面的应用。1999 年, 周胜国等人<sup>[8]</sup>详细分析了煤岩的解吸/吸附等温线特征及其影响因素, 探讨了解吸/吸附能力与储层压力的对应关系, 提出体积法测试煤岩吸附需要进一步研究吸附相对体积的影响。2001 年, 辜敏、陈昌国等人<sup>[9]</sup>在利用 Langmuir 模型模拟煤层气注气开采过程中的多组分气体吸附方面进行了探讨, 表明组分气体间具有竞争吸附, 混合气的吸附与组分含量密切相关。2001 年, 蔺金太等人<sup>[10]</sup>认为, 煤岩中甲烷、二氧化碳和氮气的吸附均为物理吸附, 但在煤层条件下的吸附形式不同, 甲烷和氮气的吸附可用 Langmuir 模型来描述, 二氧化碳的吸附则要用 B. E. T 吸附模型来表征。

2005 年, 桑树勋、朱炎铭等人<sup>[11]</sup>以沁水盆地等煤样品煤孔隙分析和等温吸附试验研究为基础, 通过煤吸附气体动力学过程和吸附理论模型分析, 从物理化学层面对煤吸附气体的固气作用机理进行了深入探讨认为, 煤吸附气体动力学过程包括渗流阶段、表面扩散阶段、体扩散阶段和吸着阶段; 煤—煤层气吸附体系的吸附力和吸附能决定了不同煤级煤对不同气体吸附量的大小; 扩散对煤吸附气体的动力学过程有重要控制作用; 煤—甲烷吸附体系应存在多元化的吸附模型。当压力在 8~10 MPa 以上时, Langmuir 单分子层吸附模型的适应性受到限制, 孔隙发育和气体凝聚是制约 Langmuir 单分子层吸附模型的主要因素。

总的来说, 国内外有关煤层气解吸/吸附理论方面所取得的研究成果, 在相关的理论模型方面, 存在着一定程度的不完善之处, 这主要体现在所建立吸

附模型的单一, 以及与现场实验数据的脱节这两方面。

## 2 煤层气的解吸/吸附的基本理论

煤层气的排采过程一般是一个排水降压、煤层气解吸/吸附、扩散、渗流过程。在煤层压力高于煤层气的临界压力时, 煤层气的排采只是产水。当煤层压力低于煤层气的临界压力时, 煤层气分子开始从煤层上解吸下来。在临界解吸压力时, 解吸和吸附是动态平衡的。随着压力的继续降低, 解吸-吸附动态平衡被打破。有更多的煤层气分子从煤层上解吸下来, 并趋向于建立新的平衡。解吸出的煤层气分子不能立即同时与所有的孔隙、裂隙表面接触, 在煤体中形成了煤层气压力梯度和浓度梯度, 由此提供了煤层气扩散的基本动力。煤层气分子在其浓度梯度的作用下由高浓度向低浓度扩散, 这种过程在煤层中的小孔和微孔系统内占优势。由于抽水排采/采气的影响, 煤层中存在一定的压力场分布, 煤层中的压力梯度引起煤层气的渗流, 这种过程在煤层中大裂隙、裂缝孔隙系统(面割理和端割理)内占优势。因此, 整个煤层气的排采过程是降压、解吸、扩散、渗流等多种现象发生的一个复杂过程。

### 2.1 煤层气的解吸过程

①由于气、水从裂隙产出, 导致煤储层压力下降, 煤基质块表面微孔隙系统中吸附的煤层气发生解吸, 使得煤基质块表面微孔隙系统中吸附的煤层气含量即煤层气浓度降低。解吸与吸附互为逆过程, 遵循相同的规律;

②随着煤基质块表面微孔隙中煤层气浓度的降低, 煤基质块的内部微孔隙系统与表面微孔隙系统之间形成煤层气浓度梯度, 即其内部微孔隙系统中煤层气浓度相对较高, 而其表面微孔隙中煤层气浓度相对较低。在浓度梯度的作用下, 内部微孔隙系统中的煤层气通过微孔隙系统沿着浓度梯度降低方向由内部向表面发生扩散运移, 是体积扩散、Knudson 扩散和表面扩散共同作用的结果(见图 1)。

当孔隙直径大于气体分子的平均自由程时, 扩散以描述分子和分子间的相互作用的体积扩散为主; 当孔隙相对于气体分子的平均自由程较小时, 扩散以描述分子和孔壁间的相互作用的 Knudson 扩散为主; 表面扩散描述的是吸附的类液体状甲烷薄膜沿微孔隙壁的转移, 它在微孔扩散中发挥着重要的

作用。对整个运移过程来说, 表面扩散的作用不是很大。

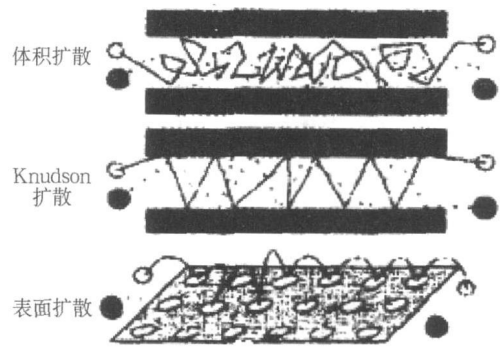


图1 孔道内分子扩散的三种机理

工程实际中所处理的绝大部分物系都是多元物系, 由于各组分之间的交互作用, 使得多元传质的特性完全不同于二元传质。在某些情况下, 某些组分可能会产生渗透传质、传质障碍、逆向传质等交互作用现象。对于这些现象, 用传统 Fick 定律无法解释。以 Maxwell-Stefan 方程(简称为 MS 方程)为基础, 发展了多元传质过程的程序和计算方法, 既可应用于相内传质, 又可应用于同时伴有传热过程的相间传质, 还可扩展应用于固体颗粒内的扩散、吸附、膜分离等传质过程。

③当煤层气井排水降压时, 裂隙系统中的煤层气和水在压力梯度作用下假定以层流形式向井筒流动。这一流动服从 Darcy 定律, 即流体流速与压力梯度成正比。

基质块表面的解吸作用非常快, 足以维持自由气和吸附气之间的平衡。在煤基质块内部的吸附气与自由气处于不平衡状态。

### 2.2 煤层气的吸附过程

①渗流过程, 是吸附全过程的第一步。在一定甲烷压力梯度下, 甲烷气体分子在大孔系统(面割理和端割理)中渗流, 在煤基质外表面形成煤层气气膜(见图 2)。

②扩散过程, 包括外扩散过程和内扩散过程(见图 3)。外扩散过程是煤基质外围空间的甲烷气体分子沿图 3 中 1 穿过气膜, 扩散到煤基质表面的过程; 内扩散过程是甲烷气体分子沿图 3 中 2 进入煤基质微孔中, 扩散到煤基质内表面的过程。

③吸附过程。经过“外扩散”、“内扩散”而到达煤基质内表面的甲烷气体分子, 如图 3 中 3 所示被煤基质吸附的过程。当甲烷分子到达煤岩颗粒外表

面时,一部分为外表面所吸附,被吸附的分子有可能沿着颗粒内的微孔隙壁向深入扩散,即发生表面扩散;另一部分甲烷分子还可能在颗粒内的孔中间向深入扩散,即孔道内的扩散。可见,吸附的传递过程有三部分组成,即外扩散、内扩散和表面扩散。吸附过程的总速率取决于最慢阶段(一般是内扩散阶段)的速率。

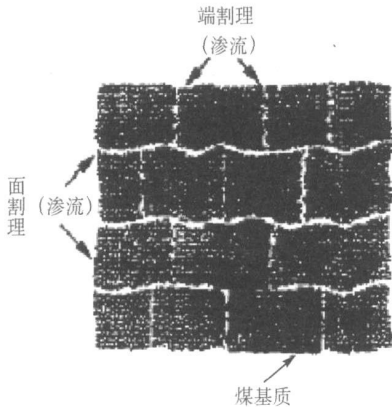


图2 煤吸附甲烷的渗流过程

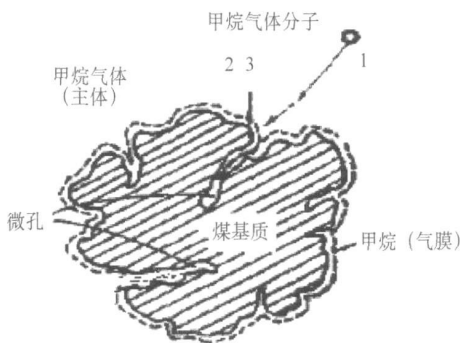


图3 煤基质吸附甲烷的示意图

平衡吸附量是吸附量的极限,它是设计和生产中十分重要的数据。在实际应用中,平衡吸附量的数值一般是用吸附等温线来表示的。吸附等温线是描述在一定温度下,被吸附剂吸附的物质的最大量(平衡吸附量)与平衡压力(平衡浓度)之间的关系,这种等温线是根据实验数据绘出的。对于单一气体(或蒸气)在固体上的吸附已观测到的常见的等温线有五种形式(见图4)。化学吸附只有I型等温线,物理吸附则有I~V型五种。

I型等温线表明,低压时,吸附量随组分分压的增大而迅速增大。当分压达到某一点后,增量变小,甚至趋于水平。适用于以微孔为主或无孔均一表面的吸附剂,吸附量有极限值。一般认为,这是单分子

层吸附的特征曲线,也有人认为它是由微孔充填形成的曲线。

II型等温线表明,吸附量随组分分压的增大而迅速增大,适用于以中、大孔为主的吸附剂,吸附质和吸附剂作用较强,是多层吸附的表现。

II型等温线适用于大孔为主的吸附剂,吸附质和吸附剂之间作用力较弱。

IV型等温线具有明显的滞后回线,适用于以单分子层吸附为主并发生毛细凝聚现象的吸附。V型等温线与IV型线相似,具有明显的滞后回线,只是吸附质与吸附剂相互作用较弱,适用于发生多分子层吸附和毛细凝聚现象的吸附。

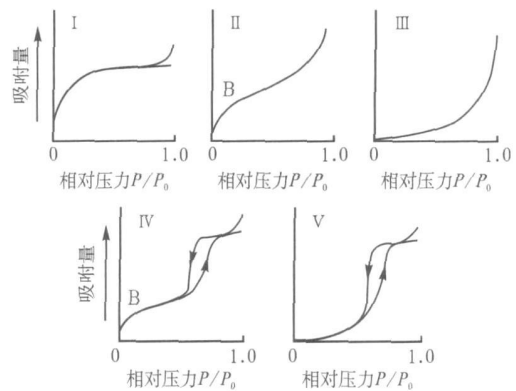


图4 吸附等温线类型示意图( $P_0$ 是饱和气压)

为了描述这些吸附等温线,人们提出了大量的理论模型与拟合方程。国内外大量研究表明,煤对甲烷等气体吸附的吸附等温线为I类。

由于煤对煤层气的吸附属于物理吸附,具有可逆性,即吸附与解吸作用的平衡,所以当煤储层煤层气抽放或开采时,由于压力降低,破坏了原始的平衡状态,吸附在煤基质微孔隙内表面上的气体就会解吸下来,重新回到微孔隙空间成为气态的自由气体,以达到新的平衡。大体上,煤的等温解吸曲线与其等温吸附曲线是相同的,因此同样可以根据建立的吸附模型来描述等温解吸的过程。

当然,实际情况下,煤储层中的煤层气什么时候开始解吸,还与煤储层的煤层气饱和度密切相关。如果煤储层的煤层气达到饱和,即落在等温吸附曲线的上方时,只要压力一降低,煤层气就开始解吸;如果煤储层的煤层气未达到饱和,即煤层气含量点在等温吸附曲线的下方,那么尽管开采时压力降低,煤层气也不会马上开始解吸,直到储层压力降到某一压力,即等温吸附曲线上与该气体含量数值大

小相同的那一点所对应的储层压力时,才会有煤层气解吸。该压力称为临界解吸压力。临界解吸压力与储层压力的比值直接决定了煤层气排水降压的难易程度,比值越大,煤层气并产气越容易。在煤储层含气处于饱和的情况下,临界解吸压力与储层压力相等。解吸过程快慢可以用解吸时间来度量。所谓解吸时间,是指总的吸附气体的 63.2% 释放出来所需要的时间。

### 2.3 单组分气体的解吸/吸附理论模型

煤层气的解吸/吸附理论模型研究是煤层气工程中具有相当难度和较高理论价值与应用价值的前沿性研究课题。但是,目前国内外相关的研究还比较少,在进行煤层气储量计算、渗流规律研究、数值模拟以及实际打井开采时,仍然以使用 Langmuir 模型为主。因此,分析各类解吸/吸附模型,讨论选择最合适的模型来描述煤层气等温解吸/吸附过程,就显得非常重要。

在解吸/吸附理论模型中,单组分气体的解吸/吸附理论模型的研究是基础,多元气体的解吸/吸附模型是在单组分解吸/吸附的基础上,着重研究各组分在吸附相中的混合规则而发展起来的。虽然煤层气藏储层中的煤层气肯定是多组分的,致使其吸附问题只能用多组分模型才能最终得到较精确的解答,但是煤层气的解吸/吸附理论模型的建立仍然要以单组分气体解吸/吸附模型的研究为基础,只有在获得了适用于储层孔隙介质单组分气体解吸/吸附理论模型以后,才能在此基础上进行真正意义上的煤层气解吸/吸附理论模型的研究<sup>[5]</sup>。裂隙系统中的气体是自由气体,基质微孔隙中的气体则主要是吸附气体。在基质中,只有靠近裂隙面的基质微孔隙中的气体,解吸作用足够快,与自由气体处于平衡状态;而远离裂隙的基质微孔隙中气体与裂隙中的自由气体处于非平衡状态。

#### 2.3.1 单分子层吸附模型

甲烷分子要与煤表面发生作用必须跨过一个表面势垒,这个势垒就是吸附势阱点。随着距离减小,核间排斥力增加,势能迅速增大。距离增大时,由于核间引力增加,也导致势能逐渐增大,在间距 0.55 nm 后增加放慢,说明甲烷分子与煤表面发生作用的有效距离在 0.55 nm 左右,吸附势阱距离在 0.35 nm 左右,而甲烷有效直径在 0.2~0.36 nm 之间,因此也可推测甲烷在煤表面的吸附主要以单分子层为

主。

#### 2.3.1.1 Langmuir 型吸附模型

1916 年法国化学家朗格缪尔从动力学观点出发,在研究固体表面吸附特性时,提出了单分子层吸附的状态方程,即 Langmuir 方程。其基本假设条件是:①吸附平衡时,体系中气体的吸附速度与脱附速度相等,吸附是可逆的,吸附和脱附之间没有滞后发生。吸附平衡是动态平衡。②吸附剂表面均匀光洁,固体表面的吸附势能呈均质状态,活化能为零。③被吸附的气体分子之间没有相互作用力。④固体表面吸附平衡仅形成单分子层。

Langmuir 等温方程也可以用含气浓度表示,即

$$C = C_L \frac{P}{P_L + P} \quad (1)$$

式中:  $C_L$  ——Langmuir 浓度,  $t/m^3$ 。

在 Langmuir 理论模型的基础上,后人相继推出了一系列相似的模型或模型的改进形式。这些模型使用了全部或者部分的 Langmuir 理论模型的假设,因此被称为 Langmuir 型吸附模型。

#### 2.3.1.2 Freundlich 等温吸附方程

Freundlich 等温吸附方程最初为经验吸附方程,考虑了固体表面的不均一性,因其形式简单,得到了广泛的应用。后来证实,该方程可以通过热力学的方法推导出来。Freundlich 等温吸附方程描述了多层吸附的特点,即

$$V = V_F P^{N_F} \quad (2)$$

其吸附曲线在  $\lg V - \lg P$  双对数坐标系中呈直线,截距为  $\log V_F$ ,斜率为  $N_F$ 。

式中:  $V_F$  ——Freundlich 系数,  $m^3 \cdot [(MPa)^{N_F}]^{-1}$ ;

$N_F$  ——Freundlich 指数,无量纲。

#### 2.3.1.3 Langmuir-Freundlich 等温吸附方程(L-F 方程)

吸附温度在临界温度以上时,可以认为不发生多层吸附,实际煤储层一般都是这种情况。考虑到吸附剂表面非均相性,以及被吸附分子之间的作用力等复杂因素时,使用 L-F 方程来描述超临界吸附的吸附量  $V$ 。L-F 方程形式简单,仅有 3 个参数且意义明确,因而得到广泛的应用,方程的一般形式如下,即

$$V = V_L \frac{K_b P^n}{1 + K_b P^n} \quad (3)$$

式中:  $V_L$  ——Langmuir 吸附常数(与 Langmuir 等温方

程中的  $V_L$  意义相同),  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;

$K_b$  ——Langmuir 结合常数(反映了吸附速率与脱附速率的比值), 无量纲;

$K_b$  ——很小或者组分分压很低时, 相当于 Henry 系数  $V_H$ 。

$$\text{其中 } V_H = V_L b \quad (4)$$

温度越高,  $V_H$  值越小;

$n$  为与温度和煤孔隙分布有关的模型参数, 用来校正吸附位与吸附分子。当一个活性中心吸附一个吸附分子时,  $n = 1$ ; 一个吸附中心吸附两个吸附分子时,  $n = 1/2$ 。

### 2.3.2 BET 多分子层模型

BET 多分子层理论模型是由 Brunauer, Emmett, Teller 于 1938 年在 Langmuir 等温吸附方程的基础上提出来的, 它除了保留 Langmuir 等温方程中吸附是动态平衡、固体表面是均匀的、被吸附分子间无作用力外, 还补充了以下假设: ①被吸附分子和碰撞到其上的气体分子之间存在范德华力, 会发生多层吸附; ②第一层的吸附热和以后各层的吸附热不同, 第二层以上各层吸附热为相同值(吸附质液化热); ③不一定要上一层吸附满了才能开始下一层的吸附, 所以表面不同位置吸附的分子不一定相同; ④吸附质的吸附和脱附只发生在直接暴露于气相的表面上。

BET 二常数表达式为

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

$$\text{或 } V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) [1 + (C - 1) P/P_0]} \quad (5)$$

$$C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (6)$$

式中:  $P_0$  —— 实验温度下吸附质的饱和蒸汽压, MPa;

$V_m$  ——BET 方程单分子层吸附量,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;

$C$  ——和吸附热及被吸附气体液化有关的常数;

$E_1$  ——第一吸附层的吸附热;

$E_L$  ——气体的液化热。

当  $E_1 > E_L$ , 也就是被吸附气体与吸附剂间的引力大于液化状态时气体分子间的引力时, 等温线为 II 型, 当  $E_1 < E_L$ , 也就是吸附剂与吸附质之间的

引力小时, 等温线为 III 型。

BET 吸附模型是目前采用很频繁的方程之一, 可以用来描述 I、II、III 型吸附等温线, 其中一个重要用途是测试固体的比表面积。

### 2.3.3 吸附势理论模型

吸附势理论是从固体存在着吸附势能场出发, 描述多分子层吸附的理论模型。它和 Langmuir 型吸附模型、BET 多分子层吸附理论的最大差别在于, 它认为在固体表面上有一个吸附势场, 距离固体表面越远, 吸附势能越低。因此, 吸附层的密度也和距离表面的远近有关。早在 1914 年, Polanyi 就对吸附势进行了定性描述。因此, 这种理论有时候也被称为 Polanyi 吸附势理论。但是, 对等温吸附进行了定量描述的, 则是著名的 Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程和 Dubinin Astakhov (D-A) 方程。

Dubinin Radushkevich (D-R) 方程为

$$V = V_0 \exp \left[ - \left( \frac{RT}{\beta E} \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \right] \quad (7)$$

Dubinin Astakhov (D-A) 方程为

$$V = V_0 \exp \left[ - \left( \frac{RT}{\beta E} \ln \frac{P_0}{P} \right)^n \right] \quad (8)$$

式中:  $V_0$  —— 微孔体积,  $\text{cm}^3$ ;

$\beta$  —— 吸附质和吸附剂的亲和系数。

### 2.4 多组分气体的解吸/吸附理论模型

煤层气中除了甲烷以外还有其它气体, 如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等, 虽然含量相对很小, 但它们对煤层气的吸附和解吸产生比较明显的影响。这是因为对于多组分混合物吸附质的吸附, 除了各组分吸附亲和力大小各异外, 各组分间还有相互作用以及竞争效应, 因此会产生组分干涉影响。

多元气体吸附的研究与单组分气体有所不同。单组分气体吸附时, 成分不发生变化; 而混合气体吸附时, 由于混合气体中各组分的吸附能力各不相同, 每种气体也不是独立吸附的, 而是互相竞争相同的吸附位。这是由于吸附平衡是动态平衡, 气体在煤中的吸附和解吸一直在进行着, 而分子间范德华力较大的气体会优先占据煤表面的吸附位, 分子间范德华力较小的气体会被从煤表面置换下来, 其中一部分可能又被吸附到新的吸附位。因此, 在吸附实验过程中, 从吸附实验开始到结束, 吸附能力不同的气体, 在游离相中的浓度在不断发生着变化。吸附能力强的气体在气相中的浓度下降; 相反, 吸附能力

弱的气体在气相中的浓度会上升。

混合气体的吸附性不仅与混合气体中各组分的吸附能力有关,而且还与各组分的分压有关。分压越大,气体的吸附量越大。混合气体吸附时,各组分间相互影响,竞争吸附。

目前,广泛采用纯甲烷进行煤的等温吸附试验,所得到的煤储层的解吸/吸附特性不能代表煤储层的真实情况。以此为依据来评估煤层气的开发潜力,可能会产生夸大的结论,以至于误导投资者,或造成不必要的损失。

煤吸附气体属于物理吸附,无选择性,表明吸附剂可吸附不同种类的气体。

多组分气体吸附的一个重要研究内容是建立多组分气体解吸/吸附的理论模型,然后利用单组分吸附实验结果预测多组分吸附。目前,应用较多的预测模型有:扩展的 Langmuir 等温吸附方程(Extended Langmuir Equation, 简称 E-L 方程)、IAS 理论(Ideal Adsorbed Solution, 理想吸附溶液理论)、BET 多组分气体吸附模型、扩展的吸附势理论,以及其它吸附模型,如空位溶液模型、格子模型等。在煤层气的多组分吸附领域,应用较多的是 E-L 方程和 IAS 理论。接下来讨论以 E-L、IAS 和 N-A(Numerical Analysis, 数值分析)三种模型为重点的多组分气体的解吸/吸附理论模型。

### 3 煤层气解吸/吸附的影响因素

#### 3.1 压力

吸附是气体与固体表面之间未达到热力学平衡时发生的,达到平衡是“吸附质”的气体分子在“吸附剂”的固体表面上的积累实现的。吸附的结果在固体表面上形成了吸附层。由于范德华力的作用,在临界温度以下,所有气体都具有吸附势,并形成多层吸附,甚至产生凝结现象。在高于临界温度条件下,只会产生单层吸附,在地层条件下,煤对气体的吸附就是这种现象。随着压力的增加,吸附气量增加,极限条件下,孔隙内表面已被气体分子完全覆盖。由于不会产生多层吸附,故在此时达到极限吸附量。在适中的煤阶、较好的储层物性封盖性条件下,压力越大,煤层气含量越大。而在解吸开采过程中,只有当储层压力低于临界解吸压力时,气体才开始解吸。临界解吸压力越接近于储层压力,气体越容易解吸,储层压力降低幅度越大,解吸量越大。

当温度一定时,煤对甲烷的吸附能力随压力升高而增大。当压力升到一定值时,煤的吸附能力达到饱和,往后再增加压力吸附量也不再增加,这一点已得到共识。但由于不同变质程度,煤的吸附能力不同,达到饱和和吸附需要的压力也不同,不同煤级的煤吸附达到饱和需要多高压,对这方面的研究,国内外未见报道。张庆玲,崔永君,曹利戈通过对不同种煤的等温吸附实验,发现如果实验的最高压力没有使煤吸附达到饱和,得到的 Langmuir 吸附常数有很大误差,并发现不同变质程度的煤,达到饱和吸附所需压力的变化规律。据 4 种不同变质程度煤进行的等温吸附实验,在不同压力下,不同变质程度煤达到饱和和吸附所需压力大小顺序是:气煤 > 焦煤 > 贫煤 > 无烟煤。

#### 3.2 温度

一般地,温度总是对脱附起活化作用,温度越高,游离气越多,吸附气越少。实验研究表明,温度每升高 1℃,煤吸附甲烷的能力降低约为 8%,其原因是温度升高时,加快了气体分子的热运动速度,降低了气体分子的粘度,气体分子获得的动能增加,更加容易从煤体表面脱逸出来。

#### 3.3 水分含量

水分子和气体分子与煤之间具有相似的特性,水与甲烷之间都不存在共价键,都是以较弱的范德华力吸附在煤中。水为极性分子,而甲烷是非极性分子,水分子更加容易取代甲烷的位置吸附于煤中。水分在煤的吸附过程中起着极为重要的作用。水的存在,降低了煤对甲烷的吸附量。然而,从宏观上看,没有水的封堵,也难以形成较大的煤层甲烷吸附气气藏。有研究发现,只有在未达到临界水分含量时,水分的增加才使甲烷的吸附量降低,超过临界水分含量的部分之覆盖在煤颗粒表面,不影响吸附过程。

#### 3.4 煤阶

气体吸附能力与煤的孔吸附密切相关。煤阶用于表示煤层所经历的煤化作用的程度,它是根据煤的镜质体反射率 R<sub>0</sub>、碳含量和挥发含量来划分的。在煤化过程中,煤结构的总孔隙度逐渐从碳含量 82% 时的 20% 降低到碳含量 89% (也有研究表明是 85%) 时的 3% 这一最小值,然后随煤阶增强而在此增加。因此,甲烷的吸附量也呈“U”字型发展,在高挥发烟煤或含碳量 89% 附近(气煤)出现最低值。

(1) 不同煤阶煤层气吸附/解吸特征有显著差异。高煤阶气藏含气性好,但相对解吸速率低,解吸效率不高,开发难度加大;低煤阶气藏相对解吸速率大,解吸效率较高,开发难度较低。

(2) 煤分子化学、物理结构差异是导致不同煤阶煤层气吸附/解吸特征存在显著差异的根本原因。随着煤演化程度加强,煤分子排列有序性增加,分子片层距离减小,原生孔隙减少,孔隙结构和显微组分不同直接导致了不同煤阶煤层气吸附/解吸特征的差异。

### 3.5 煤岩组成

煤对甲烷的吸附能力除了与煤阶有关外,还与煤岩组成有密切关系。煤主要有三种有机组分组成:镜质组、壳质组和惰质组。煤的热模拟试验和吸附试验表明,壳质组生烃能力最高,但因为煤中含量很少,对煤层气的贡献较小;镜质组是煤中主要成分,其生烃能力和吸附能力均大于惰质组,而惰质组的孔隙度明显大于镜质组。比表面及测试发现,镜质组的微孔发育,比表面积大,而惰质组以大中孔为主,孔容大。Crosdale 等对以镜质组为主的光亮煤和以惰质组为主的暗淡煤进行吸附—解吸试验,发现镜质组有很强的吸附能力,而惰质组有较大的逸散率。然而,也有部分试验表明,惰质组的含量增加,吸附量也会有所增加。

## 4 结 论

(1) 煤层是煤层气的源岩,又是煤层气的储集层,与常规的油气储层不同,其解吸/吸附具有许多独有的特点。阐述了煤层气解吸/吸附的一般机理。

(2) 煤层气的解吸/吸附与煤本身的结构、变质程度,被吸附气体的性质以及煤层所处的环境密切相关。分析了压力、温度、水分含量、煤岩组成等因素对煤层气吸附的影响。

(3) 储层孔隙介质单组分气体的解吸/吸附理论模型是研究多组分气体解吸/吸附理论的基础,也是研究煤层气解吸/吸附机理的重点。分别对 Gibbs 吸附理论、Langmuir 型吸附模型、BET 多分子层模型和位势理论模型进行了分析讨论,为建立适合于煤储层特点和煤层甲烷运移特征的煤层气储层模拟流固耦合理论和方法奠定了基础。

(4) 结合各个煤层的实际情况,包括压力分布、煤岩质量等,比较各个模型之间的区别,并选择最为

合适的模型。模型或方程中的参数越多,拟合程度越高。D-A 模型拟合度最高,而目前被广泛使用的 Langmuir 等温吸附方程拟合度较差。

## 致 谢

本项目得到国家重大专项“大型油气田及煤层气开发”专项的支持,课题编号 2009ZX05038001,感谢中石油煤层气有限责任公司允许本论文的发表。

## 参 考 文 献

- [1] 朱志敏,杨春,沈冰,崔洪庆. 煤层气及煤层气系统的概念和特征. 新疆石油地质, 2006, 27(6): 1.
- [2] 秦勇. 国外煤层气成因与储层物性研究进展与分析[J]. 地学前缘, 2005, 12(3): 289-298.
- [3] Anderson R B, Bayer J, Hofer L J E. Equilibrium Sorption Studies of Methane on Pittsburgh Seam and Pocahontas No. 3 Seam Coal. Coal Science, 1966: 326.
- [4] J L Joubert, Grein C T, Bienstock D. Sorption of Methane in Moist Coal. Fuel, 1973, 52(3): 181.
- [5] A G Kim. Estimating Methane Content of Bituminous Coal Beds from Adsorption Data. US Bureau of Mines Report of Investigations, No. 8247, 1977.
- [6] Gregory J Bell, Karen C Rakop. Hysteresis of Methane/Coal Sorption Isotherms. SPE 15454, 1986.
- [7] 赵庆波. 煤层气地质与勘探技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999.
- [8] 周胜国, 郭淑敏. 煤储层吸附/解吸等温线测试技术. 石油实验地质, 1999, 21(1): 76-80.
- [9] 辜敏, 陈昌国, 鲜学福. 混合气体的吸附特征. 天然气工业, 2001, 21(4): 91-94.
- [10] 蔺金太, 郭勇义, 吴世跃. 煤层气注气开采中煤对不同气体的吸附作用. 太原理工大学学报, 2001, 32(1): 18-20.
- [11] 桑树勋, 朱炎铭, 张井, 张晓东, 唐家祥. 煤吸附气体的固气作用机理—煤孔隙结构与固气作用. 天然气工业, 2005, 25(1).
- [12] Alexeev A D, Vasylenkota U L, Yanova E V. Phase States of Methane in Fossil Coals[J]. Solid State Communications, 2004, 130(10).
- [13] 降文萍, 崔永君, 钟玲文, 李建武, 张群. 煤中水分对煤吸附甲烷影响机理的理论研究. 天然气地球科学, 2007, 18(4).
- [14] 唐书桓, 韩德馨. 煤对多元气体的吸附与解吸. 煤炭科学技术, 2002, 30(1).
- [15] 欧成华, 李士伦, 等. 煤层气吸附机理研究的发展与展望. 西南石油学院学报, 2003, 25(5).

本文收稿日期: 2010-12-04 编辑: 穆立婷



the problem why CBM is cleaner, efficient and safe energy resource. First, CBM is a new energy showed by its development history and unconventional properties. Second, CBM is cleaner than other energy resources considering its combustion products. Third, CBM is more efficient due to its calorific value and utilization ratio. In addition, CBM is safe in atmospheric environment and coal mine environment. In this paper, C/H ratio is considered to be a key factor to energy resources mainly comprised of carbon element and hydrogen element in determining the quality of the energy. That is to say, the smaller the C/H ratio is, the better (cleaner, more efficient and safer) the energy is. Finally, according to the advantages of CBM, it plays an important role in energy supply and environment protection, which shows the importance of development and utilization of CBM.

**Key words:** coalbed methane, clean energy, efficient energy, safe energy, environment pollution

**Study on AGA8 92DC Method of Gas Deviation Factor Calculation.** 2010, 19(6): 29~ 36

*Su Zhongliang, Liu Yuwu (Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences), Zhang Junqing (International Division, CNPC)*

The deviation factor, as one of the most important physical property parameters of natural gas, plays an important role in the exploration, production, transportation, processing and use of natural gas. In this paper, the existing methods of calculating the gas deviation factors are summarized, and a special research of a widely used method named AGA8 92DC (AGA8) is conducted. Although AGA8 has been an international standards on calculating gas deviation factors since 1992, few studies have been conducted up to now. So the scope of application or the accuracy of AGA8 is not well known. Using the self compiled C++ program for AGA8, we obtain the deviation factors of the gases with different components under different temperatures and pressures. By comparing the computed deviation factors with the Standing-Katz chart data or experimental data, the scope of application of AGA8 is determined. This study will lay a solid foundation for the application and extension of AGA8 method.

**Key words:** natural gas, deviation factor (compressibility factor), critical properties, EOS

**Review on CBM Desorption/ Adsorption Mechanism.** 2010, 19(6): 37~ 44

*Liu Yuwu, Su Zhongliang, Zhang Junqing (Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences), Fang Hongbin (Institute of Aerospace Engineering and Mechanics, Tongji University)*

By analyzing factors that restricting the development of CBM and energy demand at home and abroad, the paper pointed out that researching CBM desorption and adsorption mechanism is significant. Through analyzing domestic and international history and current status of CBM desorption and adsorption mechanism, CBM desorption and adsorption mechanism was grouped into two classes: monolayer adsorption and multi-molecular layer adsorption. CBM desorption and adsorption mechanism model was divided into five categories: Langmuir isothermal and the extended model, BET multi-molecular layer adsorption model, adsorption potential theoretical model, adsorption solution model and experimental data analysis model. Factors that affecting CBM desorption and adsorption which included coal bed property, pore structure, components of CBM, pressure conditions, temperature conditions and so on were analyzed in detail. The research showed future direction of desorption and adsorption mechanism, especially the way of methane and water combining and separation with carbon molecules in coal bed, was to study mainly the dynamic process of CBM desorption and adsorption states in the condition of complex factors at current.

**Key words:** coalbed methane (CBM), absorption/desorption, mechanism, model

**Research on Unstructured Grid Generation for CBM Numerical Well Testing.** 2010, 19(6): 45~ 48

*Li Haisheng (College of Computer and Information Engineering, Beijing Technology and Business University), Liu Yuwu (Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences)*

This paper analyzes the unstructured grid generation methods in numerical well testing. The "winged edge" data structure is designed by using the good characteristics of Delaunay triangulation. The constrained Delaunay triangulation algorithm with good mesh quality is achieved. Examples show that the resulting grid with boundary constraint consistency and better quality, which can meet the requirements of CBM computing numerical well testing.

**Key words:** CBM well testing, unstructured grid, Delaunay triangulation, constrained, Voronoi diagram

**Numerical Well Testing Method for Well by Considering CBM Desorption.** 2010, 19(6): 49~ 52, 70

*Ouyang Weiping, Liu Yuwu (Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences)*

The distinguish character between CBM well test and normal gas well test is the desorption phenomena in coalbed. This paper developed a new well test model for CBM well by considering the desorption effect in homogeneous coalbed. The stable source method is introduced to describe the desorption effect in the governing equation. And the numerical solution is obtained by finite element method. By analyzing the desorption coefficient, it shows that the desorption effect made the pressure drop slowly and the pressure wave propagate slowly also. When the desorption coefficient reached a certain value, the desorption rate will be equal to the production rate and the pressure wave will stop propagate. It is similar to that there exists a constant pressure boundary in the coalbed. In addition, by considering the effect of critical desorption pressure, it shows that the smaller difference between the critical desorption pressure and the initial pressure, the earlier emerging of the desorption effect and the greater impact on well test type test curve.

**Key words:** CBM, seepage, desorption, numerical well testing, finite element

**Numerical Well Test Model for CBM Infinite Conductivity Vertical Fracture Well.** 2010, 19(6): 53~ 56

*Ouyang Weiping, Liu Yuwu (Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences)*

Considering the effects of CBM desorption and absorption in coalbed, a new infinite conductivity vertical fracture well test model is developed in this paper, the finite element equation was derived, and numerical solution was obtained. The type curve in double logarithmic form and pres-