

煤储层条件下水分——平衡水分测定方法研究

张庆玲 (煤炭科学研究总院西安分院地质所 710054)

摘要 通过温度、粒度、时间等对平衡水分的影响实验,分析了各因素对平衡水分影响的原因,并在大量样品测试研究基础上,修改完善了平衡水分测定方法的技术参数,确定了实验的最佳条件,为等温吸附实验提供了准确、可靠的保证,并提出了相应的试验参数及误差范围。

关键词 煤 等温吸附 平衡水分 测定方法

中国图书资料分类法分类号 P618.11.05

作者简介 张庆玲 女 37岁 高级工程师 分析化学

1 引言

在煤层气评价、开发工作中,煤的等温吸附试验是一项不可缺少的重要手段,其结果的准确性直接影响煤层气评价结果与开发部署。为了客观地反映煤的吸附能力,等温吸附实验过程应尽量模拟煤的地下储层条件,即储层的温度、压力、水分等,使试验结果更符合真实情况,更具有可靠性。由于储层温度、压力通常是可知的,所以等温吸附实验所遇到的主要困难是储层条件下煤中水分的恢复。

水分对煤的吸附过程有着极其重要的影响,水的存在,会降低煤对甲烷吸附量。水为极性分子,与甲烷相比更容易被煤吸附,从而占据甲烷的位置。尤其在低煤级的煤中,水分较高,这种现象更为明显。Joubert 等人(1973、1974)研究发现:煤层在未达到临界水分时,水分增加使其对甲烷吸附量降低,超过临界水分后,甲烷吸附量不再随水分的增加而减少。我们通过实验也证明了这一观点。图1为水分对吸附等温线的影响,在达到临界水分(2%)之前,煤吸附甲烷的能力随水分的增加而减少。水分由0增加到2%,煤层饱和吸附气量从 $35.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降到 $25.0 \text{ cm}^3/\text{g}$,达到临界水分(2%)后,水分增加对吸附量并无明显影响。Jouberty 等人(1973、1974)认为临界水分就是平衡水分。因此吸附实验应该在等于或大于平衡水分的条件下进行,以代表其原地埋藏条件。

目前等温吸附实验样品的前处理——平衡水分测定大多参考美国ASTM材料试验协会标准。但实

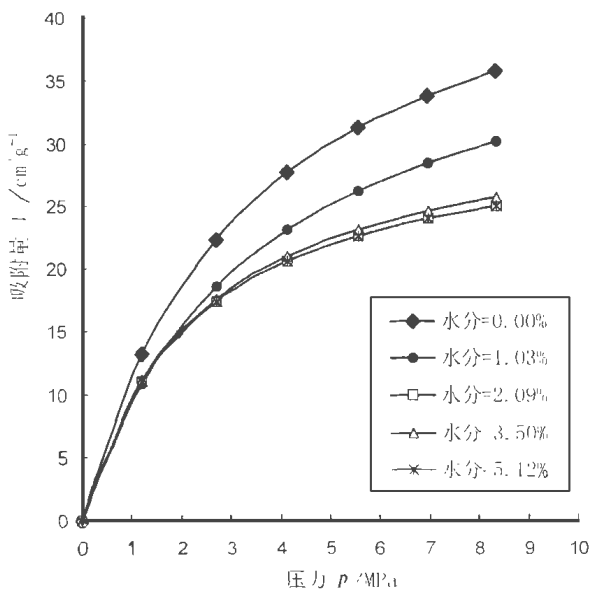


图1 水分对等温吸附曲线的影响

验样品在粒度、取样量、平衡时间等方面与此标准不尽相同,国内还没有统一的规范。

笔者在对大量样品测试结果的分析研究基础上,对平衡水分实验测定方法进行了修正,并提出了相应的试验参数及误差范围。

2 影响平衡水分的基本因素

2.1 温度对平衡水分的影响

硫酸钾饱和溶液的饱和蒸汽压随温度而变化,因此温度的变化会影响煤的平衡水分。为研究温度对吸附煤样平衡水分影响的显著性,笔者对30个不同煤级煤样做了室温(17~32℃)与30℃恒温条件

下平衡水分试验,试验结果见表 1。

对室温下测量平衡水分与 30℃ 恒温测量平衡水分值,以“*t*”分布为基础的统计分析,两种方法差值的平均值 $\bar{d} = -0.078$, 方差和 $\sum s^2 = 2.499\ 5$, 标准差 $S_d = 0.290\ 69$, $t = 1.47$, 当自由度为 29 时, $t_{0.05/2} = 2.045\ 2$, 今 $1.47 < 2.045\ 2$, 所以认为在室温和 30℃ 恒温下测量平衡水分,置信度为 95% 时方法之间无显著性差异,它们差值的置信范围 $= \bar{d} \pm t_{\alpha} S_d = -0.078 \pm 2 \times 0.292\ 69 = -0.078 \pm 0.594\ 5$, 即 $-0.674\ 2 \sim 0.516\ 4$, 在规定的允许差 0.7 之内。

一定温度下液体与其自身的蒸汽达到平衡时的饱和蒸汽压就是液体的蒸汽压。在本次平衡水分测定过程中,体系是抽真空存放,平衡系统只受硫酸钾饱和溶液蒸汽压影响,30℃ 时,硫酸钾饱和溶液蒸汽压约 4.4 kPa(30.6~30.8 mmHg), 相对温度为 96%~97%。温度变化,从理论上讲以上条件均发生变化,但从本次实验数据看来,(图 2) 温度影响并不明显。笔者分析有如下原因:实验过程中,室温在 17~32℃ 之间变化,此温度段范围很小,对硫酸钾饱和溶液蒸汽压变化影响可以忽略。根据克拉贝龙方程式

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

式中 $\Delta H_{\text{蒸发}}$ —— 蒸发热;

R —— 气体常数;

p_1 —— T_1 温度下平衡压力;

p_2 —— T_2 温度下平衡压力;

表 1 室温和 30℃ 恒温下所测平衡水分的结果

样号	室温 /℃	平衡水分/%		差值	样号	室温 /℃	平衡水分/%		差值
		室温	30/℃				室温	30/℃	
1	17.5	1.81	2.09	-0.28	16	24.3	2.20	2.01	0.19
2	17.8	1.43	1.85	-0.42	17	24.2	2.38	2.41	-0.03
3	21.1	1.86	2.58	-0.72	18	26.3	1.53	1.71	-0.18
4	17.1	3.44	3.77	-0.33	19	27.7	1.53	1.62	-0.09
5	17.5	3.04	3.60	-0.56	20	22.1	3.24	3.30	-0.06
6	22.5	3.33	3.27	0.06	21	20.6	2.17	2.28	-0.11
7	19.1	2.01	2.09	-0.08	22	17.8	4.66	5.01	-0.35
8	23.6	1.47	1.83	-0.36	23	17.7	3.70	3.78	-0.08
9	18.3	1.30	1.19	0.11	24	30.5	1.84	1.80	0.04
10	15.8	3.39	3.28	0.11	25	17.5	2.15	2.04	0.11
11	15.8	4.52	4.33	0.19	26	18.4	1.30	1.50	-0.20
12	16.6	3.66	3.68	-0.02	27	30.5	7.76	7.57	0.19
13	16.6	3.83	3.26	0.57	28	21.0	1.76	1.84	-0.08
14	17.2	2.05	2.43	-0.38	29	17.7	1.03	1.35	-0.32
15	21.2	3.57	3.01	0.56	30	26.8	1.01	0.83	0.18

T_1 —— p_1 压力下温度;

T_2 —— p_2 压力下温度;

可以推断温度在上述范围内变化,对蒸汽压影响很小,所以上实验结果是成立的。故在室温下测量平衡水分可代替 30℃ 恒温下测量平衡水分方法。

2.2 粒度对平衡水分的影响

从理论上讲,煤的粒度大能保持住毛细管的完整性,粒度越小,则毛细管越易被破坏。平衡水分有随煤粒度减小而降低的趋势。从 <6 mm、<3 mm、<1 mm、<0.2 mm 和 <0.1 mm 五个级别粒度样品的平衡水分试验结果看,(图 3) 上述规律虽然存在,但并不明显。因此目前等温吸附试验推荐的粒度 0.25~0.20 mm(60~80 目) 应该是合理的。

2.3 时间对平衡水分的影响

煤样达到湿度平衡所需的时间和其表面残留水

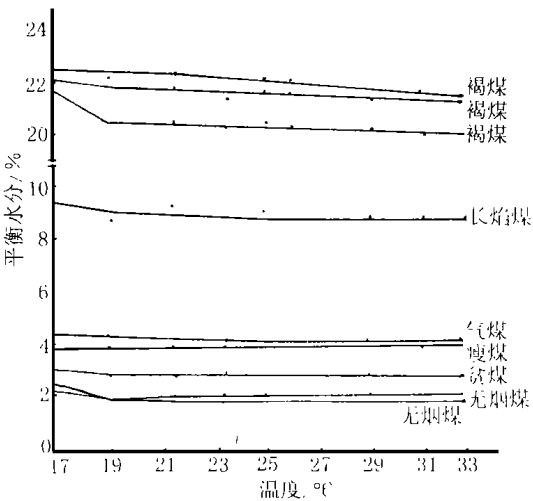


图 2 温度对平衡水分的影响

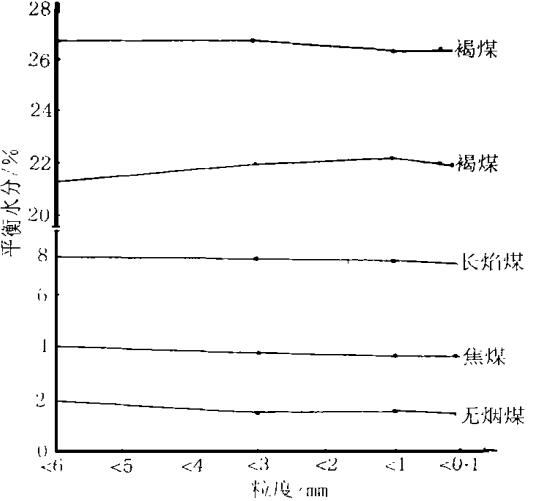


图 3 煤粒度对平衡水分的影响

分的多少与湿煤粒分散程度有关。本实验吸附煤样用水浸泡后,使煤的毛细孔达到饱和吸水,将湿煤样连同滤纸放在 30 g 重的卫生纸上,置入装有过饱和 K_2SO_4 溶液的真空干燥器中,抽真空密封;每隔 24 h,称量一次重量,直到相邻两次质量变化不超过试样量的 3%,即认为达到湿度平衡。卫生纸的作用是吸取煤样的外在水分,缩短平衡时间。从表 2、图 4 可知,烟煤、无烟煤在前 3 d 内,水分变化趋势各不相同,但到 4~5 d 时,均趋于平衡,只有褐煤随着时间的增加,水分仍在减少,这是由于褐煤水分含量大,平衡时间相对要长。从以上实验分析,最佳的平衡时间大约在 5 d 左右,而且煤样达到平衡水分后,应立即装缸进行等温吸附试验。

3 平衡水分测定结果的精度及误差分析

为验证平衡水分测定方法的可靠性和精确性,选取了 27 个不同煤级煤样做了重现性试验,结果见表 3。

对 27 个煤样(包括各煤种,共 56 次)的平行实验结果进行数理统计,平均标准差为 0.235 8, $t_{0.05/2(55)} = 2.000$, 在 95%置信度下最大差值为 0.67,可规定重现性(平均实验允许差)取 0.7。再

表 2 时间对平衡水分的影响 %

煤种	第一天 水分	第二天 水分	第三天 水分	第四天 水分	第五天 水分	第六天 水分	第七天 水分	第八天 水分
褐煤	38.70	29.50	21.34	17.97	17.28	16.67	16.54	16.25
气煤	31.76	21.80	11.69	6.99	3.27	3.07	3.00	2.94
焦煤	30.87	11.84	9.33	7.45	2.33	1.81	1.77	1.70
无烟煤	14.01	10.33	8.47	6.07	1.26	0.94	0.94	0.92
瘦煤	21.91	12.79	8.62	4.34	3.29	1.95	1.87	1.83
肥煤	21.22	8.41	4.21	3.41	2.86	2.54	2.46	2.40
贫煤	26.60	9.27	5.39	2.27	1.75	1.60	1.33	1.06

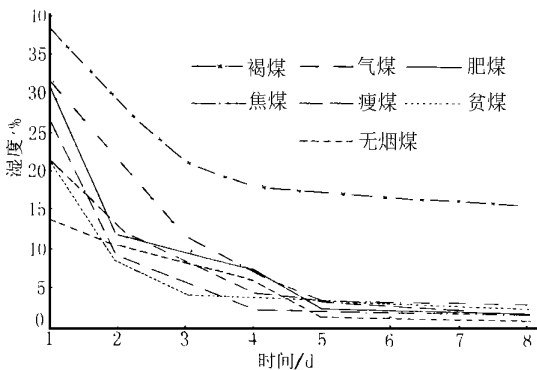


图 4 平衡湿度随时间变化曲线

表 3 平衡水分的重现性实验

样号	平均值	标准差	次数	样号	平均值	标准差	次数
1	1.07	0.212 1	2	15	3.93	0.134 4	2
2	8.36	0.267 6	3	16	2.10	0.063 6	2
3	4.18	0.289 9	2	17	3.62	0.063 6	2
4	16.77	0.480 0	3	18	2.28	0.148 5	2
5	6.50	0.353 6	2	19	1.69	0.219 2	2
6	4.62	0.512 6	2	20	3.28	0.219 2	2
7	6.12	0.226 3	2	21	2.19	0.028 3	2
8	0.92	0.198 0	2	22	4.60	0.091 9	2
9	2.07	0.120 2	2	23	1.55	0.353 6	2
10	1.17	0.021 2	2	24	2.27	0.162 6	2
11	3.35	0.233 3	2	25	7.65	0.155 6	2
12	2.44	0.042 4	2	26	3.81	0.148 5	2
13	3.49	0.190 9	2	27	1.93	0.127 3	2
14	3.53	0.134 4	2	/	/	/	/

性(不同实验室误差)取出重现性的 2.5 倍,即 1.8。

4 结论

通过以上工作,确定了在室温下测量平衡水分可代替 30℃ 恒温下测量平衡水分方法;提出了最佳的水分平衡时间;确认了等温吸附试验推荐 0.25~0.20 mm(60~80 目)粒度的合理性;分析了各种因素对平衡水分影响的原因,使平衡水分测定方法的技术参数得到修正和完善,并提出了试验误差范围。上述平衡水分测试方法,笔者认为它量度了大孔隙中的主体水分加上微孔隙中以物理吸附状态存在的水分值,这一量度值代表了煤样储层条件下的水分。该方法具有设备简单、操作方便、数据准确可靠等特点。通过多年实践应用,证明其能够满足等温吸附实验要求,是切实可行的煤的等温吸附试验平衡水分测定方法。

参考文献

- 1 钱凯等著·煤层甲烷气勘探开发理论与实验测试技术·北京:石油工业出版社,1996
- 2 张新民等·中国的煤层甲烷·西安:陕西科学技术出版社,1991
- 3 煤炭科学研究总院西安分院等·煤层甲烷作业指南·《煤层甲烷地面开发译文集》(内部资料),1994
- 4 Joubert J I, Grein C T, Bienstock D· Sorption of methane in moist coal·Fuel, 1973;52
- 5 Ruthven D C· Principles of adsorption and adsorption processes· John Wiley & Sons, 1984
- 6 Joubert J I· Effect of moisture on the methane capacity of American coals·Fuel, 1974;53

(收稿日期 1999-01-26)

煤层气解吸时间的确定

骆祖江 付延玲 (煤炭科学研究总院西安分院 710054)

王增辉 (中煤地质总局第一水文地质队 邯郸 056004)

摘要 煤层气的解吸、扩散是煤层气藏一个关键的內边界条件。本文应用数学方法通过对这一过程的刻划、描述,导出了有关煤层气解吸时间的概念,并提出了利用图解法确定煤层气解吸时间的方法,有助于在煤层气勘探、开发过程中正确理解与测定这一重要参数。

关键词 煤层气 解吸时间 吸附平衡 浓度

中国图书资料分类法分类号 P618.11

作者简介 骆祖江 男 34岁 博士 高级工程师 水文地质、煤层气地质

1 引言

煤层气解吸时间也称吸附时间,是衡量煤层气解吸或吸附速度的重要参数,在煤层气非平衡动力学模型中处于十分重要的位置。在使用煤层气非平衡动力学模型评价、预测煤层气井的产量时,解吸时间的正确与否,直接影响到气井早期产量的预测精度,有时会导致决策的失误,因此在煤层气藏勘探开发过程中,正确确定煤层气的解吸时间至关重要。

2 解吸时间

在煤层气藏的勘探开发过程中,煤层气藏的一个关键的內边界条件是煤层气由基质解吸经扩散进入煤层割理之中,煤层气的解吸可用 Langmuir 等温吸附定律来描述:

$$C(p) = \frac{V_L P}{P_L + P}, \quad (1)$$

式中 $C(p)$ ——基质—割理界面上煤层气的平衡吸附浓度;

V_L 、 P_L ——分别为 Langmuir 体积和压力;

P ——为煤储层的压力。

方程 (1) 为煤基质和割理之间提供了一个边界条件,通过单位体积煤基质经扩散进入煤层割理之中的煤层气量 (q_m) 可用 Fick 第一定律来描述:

$$q_m = D^e (C(t) - C(p)), \quad (2)$$

式中 $C(t)$ ——煤基质中煤层气的平均浓度;

D ——扩散系数;

e ——形状系数。

从方程 (2) 可以看出:由基质进入裂隙系统的煤层气量除了受浓度控制外,还和甲烷在煤基质中的扩散系数及煤基质块的形状系数有关,反映了客观存在的解吸过程,将二者结合起来,并令解吸时间 (f) 为:

$$f = \frac{1}{D^e},$$

则方程 (2) 可改写成:

$$q_m = \frac{1}{f} (C(t) - C(p)) \quad (3)$$

将方程 (3) 改写成导数形式,并给定初边值条件,得

THE MOISTURE CONTENT UNDER COAL RESERVOIR CONDITION

— STUDY ON THE DETERMINATION METHOD OF BALANCE MOISTURE

Zhang Qingling (Xi'an Branch of CCRl)

Abstract Based on the experiments for the influences of temperature, grain size, time, etc. on the balance moisture, the causes of the influences of various factors on the balance moisture content are analyzed, and on the basis of testing a lot of samples, the technical parameters of determination method of balance moisture are modified and improved, the optimal conditions of experiment are determined, providing the accurate and reliable guarantee for the isothermal adsorption experiment. The corresponding test parameters and error range are presented.

Keywords coal; isothermal adsorption; balance moisture; determination method