

构造作用与瓦斯突出和超量煤层气

侯泉林[†] 李小诗^{††}

(中国科学院计算地球动力学重点实验室 中国科学院大学地球科学学院 北京 100049)

2014-04-28 收到

[†] email: quhou@ucas.ac.cn

^{††} email: lixiaoshi4656@126.com

DOI: 10.7693/wl20140603

The effect of tectonic deformation on gas outburst and excess coalbed methane

HOU Quan-Lin[†] LI Xiao-Shi^{††}

(Key Laboratory of Computational Geodynamics, Chinese Academy of Sciences, College of Earth Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要 统计表明, 煤矿瓦斯突出几乎都发生于剪切带(构造煤)中, 与构造变形关系非常密切。构造煤中可能蕴藏着远超出最大吸附量的超量煤层气, 正确认识其赋存状态, 将是瓦斯突出机理和煤层气赋存理论的重要突破。作者及所在课题组近年来对两淮、沁水等地的构造煤进行了一系列的实验对比和研究。初步研究结果显示, 韧性变形作用可以导致结构单元缺陷增加, 不到10%的应变就足以使煤结构中的含氧基团或醚键发生降解并生成气态小分子。因此, 含有大量低键能烷烃侧链的低煤阶煤, 在构造变形作用下更容易发生降解, 产生大量气体, 当气体聚集到一定程度时就会发生瓦斯突出。另外, 强变形煤纳米级孔隙的比表面积和孔容远大于原生结构煤, 也可为超量煤层气提供可能的赋存空间。

关键词 煤, 构造变形作用, 瓦斯突出, 大分子结构, 超量煤层气

Abstract Statistical data show that gas outburst has a very close relationship with tectonic deformation because it often occurs in shear zones where deformed coals are widely developed. The amounts of outburst gas are usually much higher than the maximum adsorptions that are supposed to be in coal, which means that excess coalbed methane may exist in deformed coals. Therefore, a correct understanding of the occurrence of excess gas may lead to an important breakthrough in explaining the gas outburst mechanism and gas occurrence theory. Deformed coals collected from Huainan-Huaibei and the Qinshui Basin of China have been studied through a series of experiments over the past few years in our research group. Preliminary results show that ductile deformation could increase the structure defects of basic structural units. Oxygen-containing groups or ether bonds are degraded by less than 10% strain energy, and generate gas micromolecules. As a result, lower rank coals that contain many alkane chains which have low bond energy could easily degrade under tectonic deformation. This process could generate large quantities of gas which will result in gas outburst when aggregated to a certain amount. Furthermore, the surface area and volume of nanopores in strongly deformed coal are greater than in primary structure coal, which could provide more space for gas accumulation.

Keywords coal, tectonic deformation, gas outburst, macromolecular structure, excess coalbed methane

1 引言

煤层气(俗称煤矿瓦斯)是一种洁净新能源,不同于游离状态的天然气,主要以吸附状态存在于煤的微孔隙中,资源量巨大,我国埋深2000 m以浅煤层气储量达36万亿立方米;瓦斯又是煤矿灾害的罪魁祸首。随着煤矿开采深度的增加,地质条件复杂性、瓦斯含量、瓦斯压力、地应力、围压、地温等随之增加,大大加剧了瓦斯灾害发生的可能性。我国对现有煤矿灾害规律的认识以及防治理论与措施,主要是建立在浅部开采(600 m以浅)的基础上,而现在许多煤矿的开采深度已经超过了千米,因此,现有的理论和技术水平很难适应深部开采的现实要求。必须针对深部开采所面临的瓦斯含量和瓦斯压力高的问题,进行前瞻性部署和研究,形成适用于深部开采条件的防灾理论和措施,同时加强抽采利用,实现采煤采气一体化。

近年来,国家高度重视煤矿安全生产,但矿难还是屡有发生。2003年我国煤炭百万吨死亡率为4.17,2004年为3.08,2005年为2.8,2009年为0.892,2011年为0.564,2012年为0.35,虽然中国煤矿安全生产状况有了明显改善,但是与其他一些产煤大国相比悬殊仍然较大,仍与美国相差10倍。我国煤炭产量只占世界的30%,但煤矿事故的死亡率却占世界的70%。安全生产形势依然严峻,特别是重、特大事故仍令人堪忧。我国煤矿事故中多数是瓦斯事故,10人以上的重大事故中,80%是瓦斯事故;死亡人数中70%以上死于瓦斯事故。瓦斯事故已成为制约我国煤矿安全生产的主要因素。媒体报道似乎让人觉得我国的煤矿事故主要是责任事故和人为因素。其实,许多事故背后,往往存在着深层次的科学和技术问题。据统计,与科学和技术原因有关的事故占一半以上,且随着制度完善,人员素质提高,以及开采深度增加,科学技术原因的事故将进一步突显。

瓦斯突出与构造作用密切相关,据统计,虽然并非所有的构造煤都会发生瓦斯突出,但是煤

矿瓦斯突出却几乎都发生于剪切带(构造煤)中,也就是说,构造煤不一定突出,非构造煤一定不突出,突出必有构造煤。构造煤中可能蕴藏着大量超量煤层气,甚至超出最大吸附量几十倍至百倍。Alexeev等于2004年提出,CH₄除游离与吸附状态外,还可能以固溶态形式存在于煤层中,尤其在大于2 MPa的地层条件下^[1-2];秦勇等也曾提出超量煤层气的赋存状态可能类似于可燃冰的设想^[3]。那么,这些超量的煤层气来自哪里?与构造变形作用是否存在内在联系?与瓦斯突出之间是否存在必然关系?煤层气在煤层中的赋存状态是否仅局限于我们目前所认识的几种(吸附、游离、溶解等)?在煤层气解吸/吸附过程中,是否会影响煤储层的大分子结构?如果会,又是如何影响的?其变化规律和影响机理如何?这些方面尽管有诸多学者进行了研究,但其机理至今仍不太清楚。因此,如果超量煤层气的赋存状态得以认识,将是瓦斯突出机理和煤层气理论的重要突破。

近年来,我们对两淮、沁水等变形较强的煤盆地的构造煤进行了一系列的实验对比和研究。试图从构造变形的角度对以上问题进行深入分析、研究和讨论。

2 超量煤层气的可能来源

在一些瓦斯突出事件中发现了超量煤层气的存在,这些超量的煤层气来自哪里,赋存状态如何,与煤层变形作用有何关系,都是长期困扰人们的重要科学问题。强变形构造煤,尤其是韧性变形的糜棱煤和鳞片煤,对CH₄吸附量较大^[4]。在抽采和其他实验中还发现,煤层气的解吸过程并不是随时间和压力单一下降的过程,吸附和解吸存在明显差异性;解吸过程的含气量比吸附过程的最大含气量还要高(图1)^[5],这暗示了超量煤层气的存在及其特殊赋存状态。

在前人研究的基础上^[6-11],为了验证变形作用对煤层气的影响,我们采用沁水盆地南部曲堤村煤矿二叠系山西组的高变质无烟煤(变质程

度 $R_{o, \max}=4.55\%$)为研究对象。因其变质程度高,难以再发生热解作用,同时严格控制实验温度,使之不发生热降解;而且,样品原生结构保存完好,层理清晰可见,受构造变形影响较小。实验考虑与煤层平行的挤压应力作用,以便讨论煤层近水平时,来自近水平的挤压应力作用对煤变形的影响^[12]。在这里,我们仅对众多样品中的其中8个进行实验。变形实验前各样品特征如下:尽管样品集中取自同一块煤样,但由于制样、操作及局部不均一性导致样品破碎程度不同(图2(a))。实验结果表明,这对变形没有显著影响。变形实验后各样品特征如下:在相同温压条件、不同应变速率下,煤变形宏观情况主要为实验所致,受样品的原始状态影响不大;在100℃, 50 MPa条件下,表现出明显的脆性变形特征;在200℃, 75 MPa条件下,随应变速率降低,由一组明显位移的破裂向多组破裂纹发展,表现出向韧性过渡的变形特征(图2(b))。

变形实验结果表明,煤的变形受到温度、围压、应变速率和应力作用等因素的影响,在不同的条件下,具有不同的变形特征。当温度和压力条件相同时,煤在较高的应变速率作用下容易发生脆性破裂,出现明显的应力降,较早的形成破裂面。相对较低的应变速率则使得煤结构面可以逐渐相互调整,没有形成明显的应力降,致使产

生多组变形纹,主要表现为韧性形变,且在实验中有CO气体产生。

图3是在相同温压条件、不同应变速率下得到的煤的应力—应变曲线和显微结构特征。在100℃, 50 MPa条件下,煤岩样品均在较小应变下表现出明显应力降,并存在较宽的裂隙,随应变速率降低,裂隙不断扩展并相互连接,属于脆性变形;在200℃, 75 MPa条件下,样品的应力降在较大应变时才表现出来或暂未出

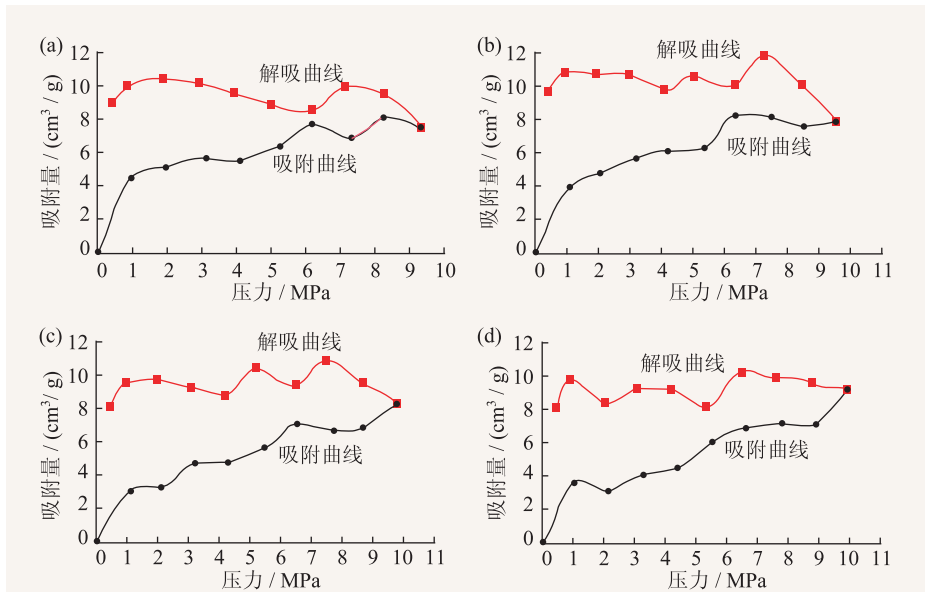


图1 1—2 cm粒度的4个煤岩样品吸附解吸曲线^[5]。图中红色曲线为解吸过程的含气量,均大于吸附过程的最大含气量



图2 煤岩变形实验前后特征对比 (a)变形前样品;(b)变形后样品^[12]

现,表现出向韧性变形过渡的特征,随应变速率降低,样品多处出现微破裂,由于没有明显滑动,应变在微破裂处积累,使得韧性变形特征更明显。

这说明,应变速率相同时($0.5 \times 10^{-5} / s$),在低

温条件下,随着温度和压力的升高,应变增加,出现明显应力降,发生脆性破裂;当温度升高到150—200℃时,煤大分子活动性增强,塑性程度随之增加,优势破裂面难以形成,在近10%的应变条件下仍未出现明显应力降,表现出向韧

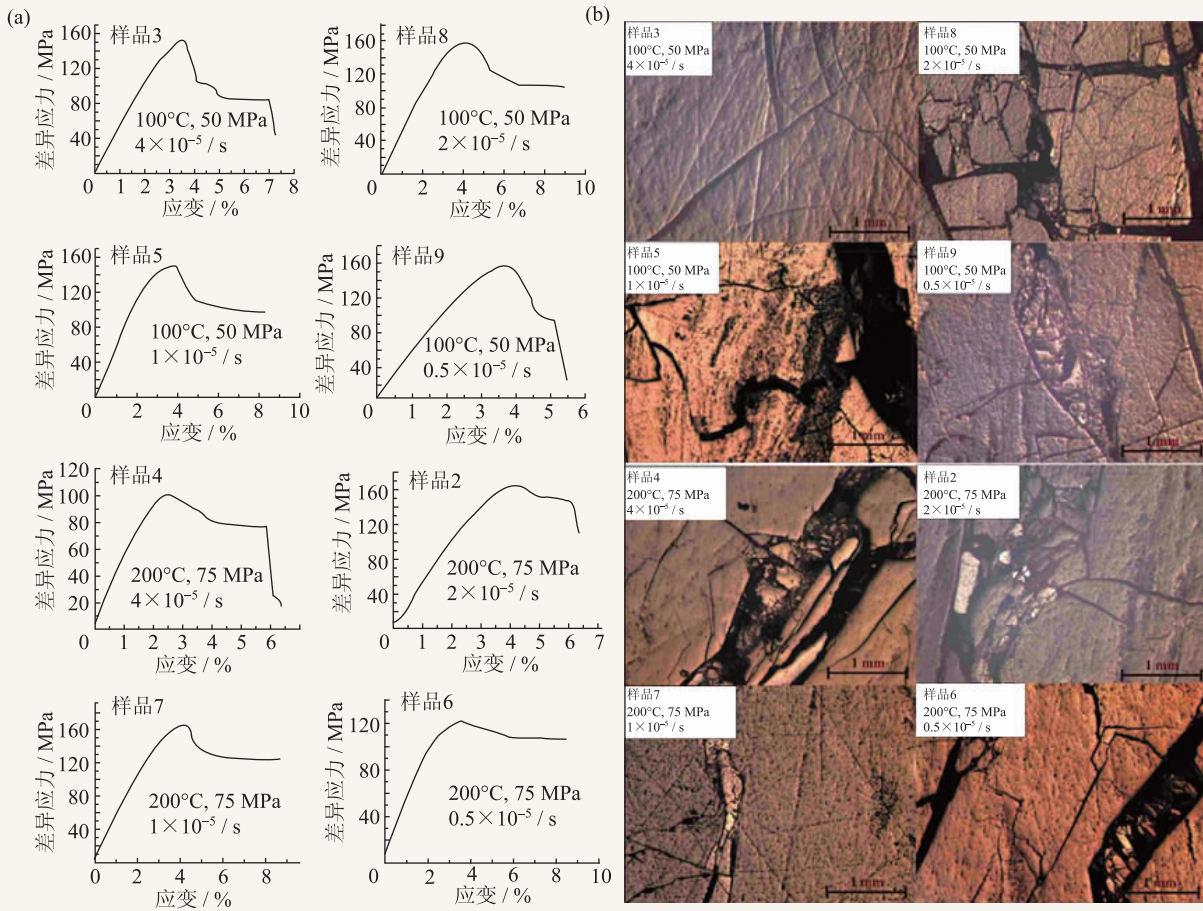


图3 (a)在相同温压条件、不同应变速率下煤的应力—应变曲线; (b)对应样品的显微结构特征^[12]

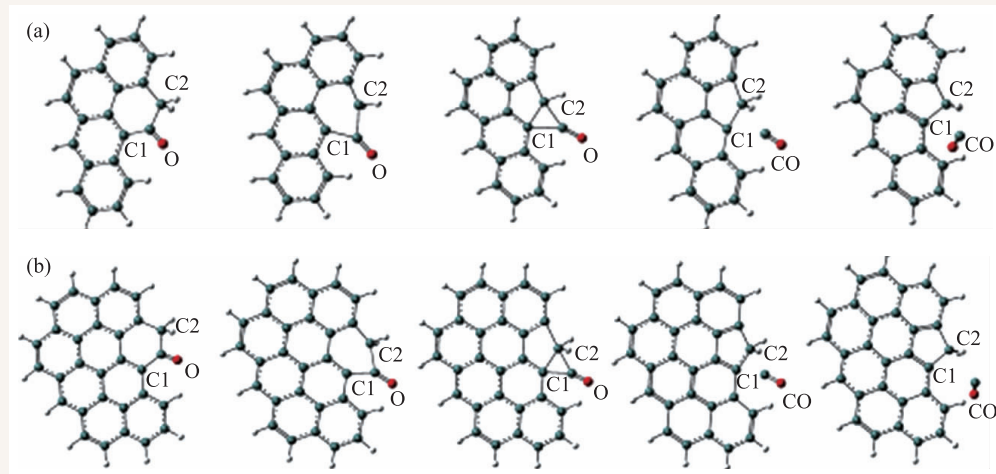


图4 两种不同结构模型的煤产生CO气体的过程 (a)模型A包含4个苯环、1个六元环和1个羟基; (b)模型B包含8个苯环、1个六元环和1个羟基^[12]

性变形过渡的特征。也就是说,不到10%的应变就足以使煤结构中的脂肪含氧基团或醚键发生降解。变形实验过程中收集到了CO气体,暗示变形作用(应变能)能够破坏芳环结构,使煤大分子结构单元发生裂解,生成气体,这可能是超量煤层气的可能来源之一。

图4显示利用量子化学计算方法得到的煤岩产生CO气体的过程。计算表明,煤的两种结构模型(A, B)产生CO所需的最大能量分别为1199 kJ/mol和1328 kJ/mol,而变形可以提供的机械能则可高达1994647 kJ/mol,远远大于CO产生所需能量,所以,变形作用通过机械能使低键能官能团发生断裂从而产生气体是完全可能发生的^[12]。

3 构造变形作用对煤纳米结构的影响机理

3.1 构造变形作用对大分子结构的影响

张群等研究发现,糜棱煤对CH₄的吸附量和吸附速度明显高于原生结构煤^[13];我们也发现,强韧性变形煤对CH₄的吸附能力明显高于脆性变形煤^[14](图5);韧性变形作用可提高CH₄的吸附量和吸附速度。

林红等的研究表明,变形作用不仅会产生气体,而且韧性变形较脆性变形产气量更大;此外还发现,变形作用不仅影响煤的大分子结构,而

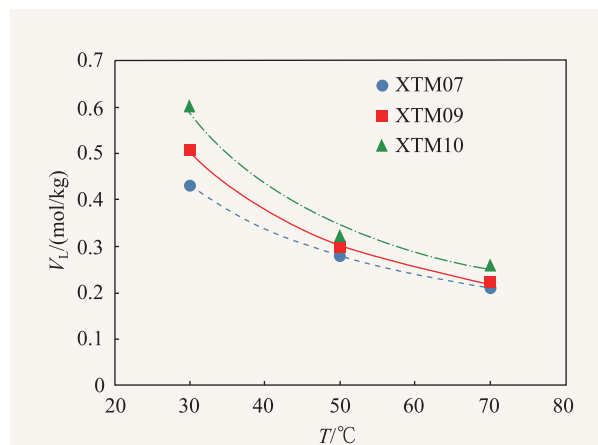


图5 不同类型构造煤的Langmuir常数随温度变化关系(其中XTM07和XTM09为脆性变形煤, XTM10为强韧性变形煤)

且脆性变形与韧性变形对分子结构的影响方式完全不同(图6和图7),可能由此影响了煤层气的赋存状态及煤与瓦斯突出^[15]。

拉曼光谱中的G峰谱带与分子结构中的双碳原子键的变形振动有关。而D峰归属于非晶质石墨中不规则六边形晶格结构的振动模式,与分子结构单元间的缺陷有关^[16]。研究认为,在地质环境下,构造剪切应力作用和研磨过程的应力作用相似,可以使煤基石墨产生次生结构缺陷^[17]。D峰有两种:一种是由原生结构缺陷引起的,其频率位于1370 cm⁻¹附近,另一种是由次生结构缺陷引起的,频率位于1360 cm⁻¹附近,且该峰与构造应力作用密切相关^[17]。两淮系列构造煤样中D峰均分布在1360 cm⁻¹附近,说明构造煤中存在由构造应力作用引起的次生结构缺陷。

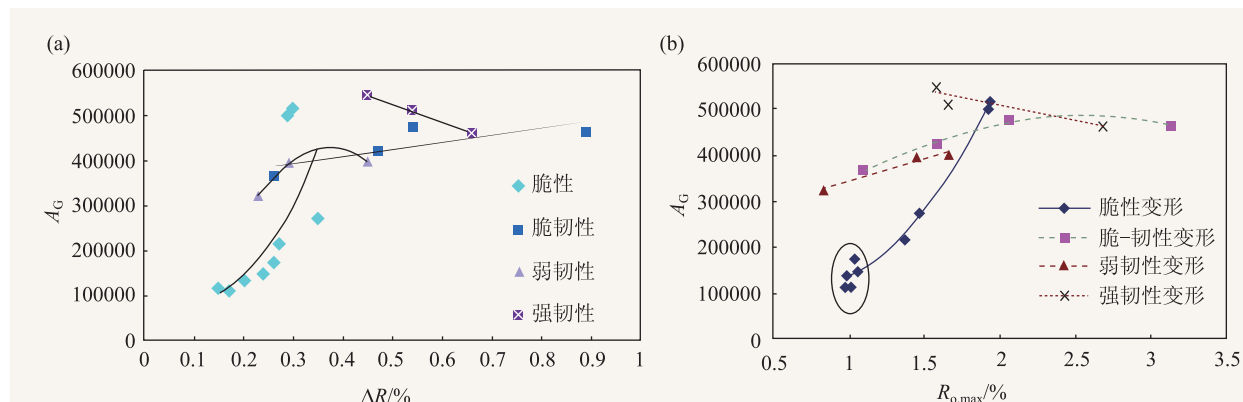


图6 不同变形机制下构造煤的拉曼光谱G峰峰面积(A_G)与(a)变形程度 ΔR 和(b)变质程度 $R_{o,max}$ 的关系^[15]

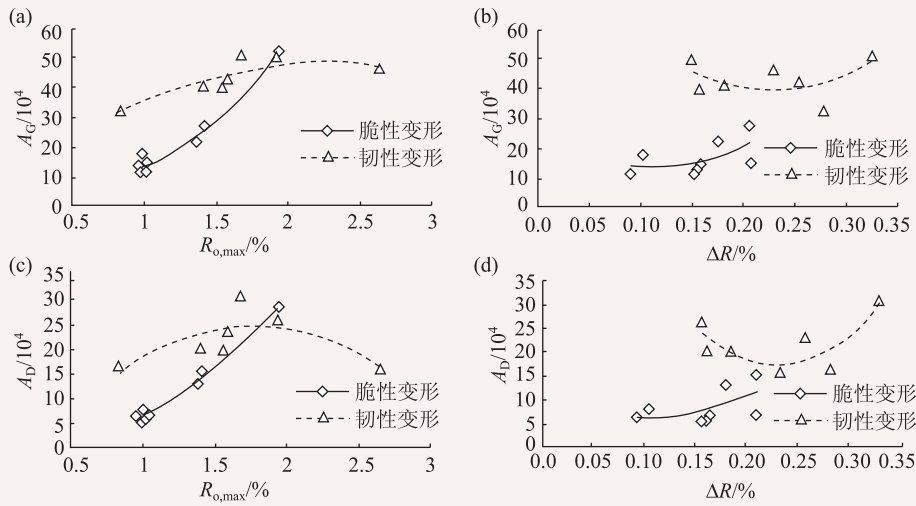


图7 (a)和(b)分别为构造煤的拉曼光谱G峰峰面积(A_G)与变质程度($R_{o,max}$)和变形程度(ΔR)的关系;(c)和(d)分别为D峰峰面积与变质程度和变形程度的关系^[18]

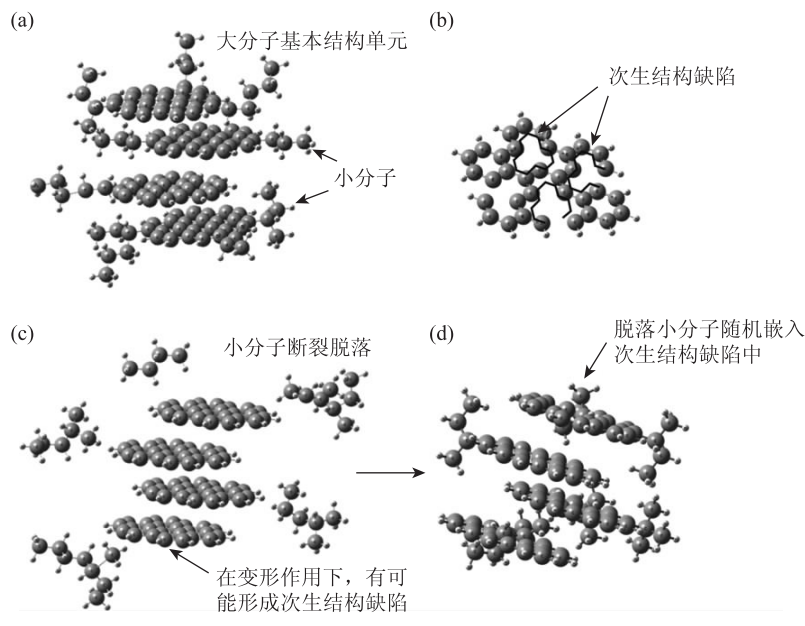


图8 变形作用对煤岩大分子结构影响示意图^[18]

在拉曼光谱中, G峰峰面积 A_G 正比于大分子结构中芳环总量。D峰峰面积 A_D 的变化反映了煤大分子结构中缺陷的变化和结构单元有序程度的变化。从图7中可以看到, 脆性变形煤的 A_G 及 A_D 均小于韧性变形煤, 说明韧性变形煤的芳核总量和次生结构缺陷均大于脆性变形煤, 因此韧性变形作用更容易产生次生结构缺陷, 致使有序度降低, 芳核裂解, 从而使煤岩中储存了大量应变能, 在非稳态下, 容易发生煤与瓦斯突出^[18]。而脆性变形主要是使机械能转化为热能, 分子运动

速度加快, 使键能较弱的脂肪官能团和芳核侧链等断裂脱落、降解, 有序度增加, 产生 CH_4 等气体, 在稳定状态下, 不易发生煤与瓦斯突出(图8)。

3.2 构造变形作用对纳米孔隙结构的影响

前人研究表明, 在不同变形变质环境下, 煤岩纳米孔隙结构和大分子结构的变化有着密切的关系; 大分子结构的变形可以引起纳米孔隙结构的相应变化, 而纳米孔隙结构是非常规能源煤层

气(瓦斯)的重要赋存空间^[4, 19-22]。构造煤纳米孔隙结构在温压和定向应力等因素影响下会表现出超微尺度上的特征与规律, 这也是认识和理解超量煤层气赋存状态以及煤与瓦斯突出机理的重要途径和切入点。

我们将IUPAC、Hodot、Ju和Cai等的孔径分类进行了综合考虑及整理, 得到一个适用于构造煤的孔径划分^[20, 23-25]。中孔(10—100 nm), 微孔(5—10 nm), 亚微孔(2—5 nm), 极微孔(<2 nm)。众所周知, 煤是由大小形态不同的孔隙和围绕孔

壁分布的芳香稠核所组成, 构造变形作用可以导致煤岩中产生次生结构缺陷, 尤其在韧性变形煤中次生结构缺陷更多, 导致和次生结构缺陷尺度相当的极微孔和亚微孔数量增多, 大小形态不同的孔隙是由各类脂族官能团、支链断裂脱落及次生结构缺陷共同形成的。研究发现, 2—5 nm 的孔隙对于CH₄的赋存有着十分重要的作用^[25]。

煤的生产和实验结果均显示, 强变形煤纳米级孔隙的比表面积和孔容较未变形煤大几十倍, 韧性变形煤的比表面积和孔容也大于脆性变形煤, 其中极微孔和亚微孔的贡献应该占主导作用。在构造变形作用下, 煤岩不仅可以通过大分子结构侧链脱落的过程产生气体, 还为煤层气提供了巨大的赋存空间, 这在韧性变形煤中尤为明显, 因此, 强变形的韧性变形煤比较容易发生瓦斯突出, 并产生超量煤层气。

4 煤的变形产气机理及超量煤层气赋存状态探讨

煤是以带官能团(如—OH, —C=O, —COOH, —OCH₃)和侧链(胺、大分子烃)的缩合芳核为骨架, 并按网状桥键相连而组成的三维空间结构的大分子化合物。煤中的碳元素主要集中在芳香稠环中, 因其键能较高表现出强固的键合力和较高的热稳定性。侧链和官能团之间及其与稠环之间的键合力相对较弱、热稳定性较差。因此, 在成烃演化(煤化作用)过程中, 官能团和脂族结构不断减少, 侧链断裂变短。其中甲基、羧基在年轻褐煤中已经大为减少, 随着煤化程度的增加, 羟基和羰基在烟煤阶段也开始大量裂解。到无烟煤阶段, 经过活泼分解之后留下的煤几乎全都是芳构化的, 仅含少量非芳香碳, 但有较多的杂环氧、杂环氮、杂环硫和一部分醚氧和醌氧保留下来^[26]。稳定性较好的醚氧、醌氧和杂环氧在活泼分解之后的二次热解阶段(约500—900℃)才释出^[27—30]。煤样品的基本结构单元中的甲基、羧基等侧链和部分脂族官能团裂解殆尽, 基团由芳构化向芳环缩合作用转化^[27]。

因此, 在变形实验中所收集到的CO很可能由基团中的羰基或醚氧、醌氧、杂环氧等含氧基团裂解生成。

研究发现, 韧性变形样品更容易产生CO等气体。近年来, 构造煤的相关实验和力化学作用理论也认为, 韧性变形对煤的作用更强^[31—33]。温度升高, 分子活性增强, 煤的塑性也就迅速增强; 围压的增加会提高岩石的强度, 围压越低也就意味着煤的强度越低, 煤的变形也就更趋于韧性变形。因此, 尽管温度效应远大于围压效应, 温压比值在一定程度上可以表征煤的塑性程度。分析认为, 在脆性变形条件下, 构造应力主要表现为碎裂和研磨作用, 样品快速形成优势破裂面并产生滑动, 机械能主要转化为摩擦热能。随着向韧性变形域的过渡, 在构造应力作用下微破裂之间相互调节, 机械能除了转化为热能之外主要转变为应变能, 应变能以芳核位错、蠕变等方式保存于煤结构中。随着应变能的积累, 芳核结构发生位错、蠕变, 甚至裂解, 芳环数量相对增加, 脂族基团及醚氧键不断裂解, 生成小分子结构的气体。当维持其平衡条件被打破时, 巨大的应变能突然释放, 发生煤与瓦斯突出, 产生超量煤层气。

5 结束语

瓦斯突出和超量煤层气的赋存机理均与煤的构造变形作用密切相关, 变形作用不仅影响煤的大分子结构, 而且影响煤层气的赋存和富集; 实验表明, 10%的应变就足以破坏煤中的芳环结构, 使煤大分子结构单元发生裂解并生成气体, 这也许是超量煤层气的可能来源之一; 韧性变形煤的比表面积和孔容大于脆性变形煤。因此, 强韧性变形煤相对容易发生瓦斯突出, 并产生超量煤层气。

总之, 中国含煤盆地大部分经历了复杂的构造作用过程, 从变形角度入手, 探索煤与瓦斯突出机理和规律、超量煤层气来源和赋存状态等问题, 可能是一条新的研究思路和研究途径, 而且可能为煤层气的安全利用、瓦斯突出防治等提供理论依据。

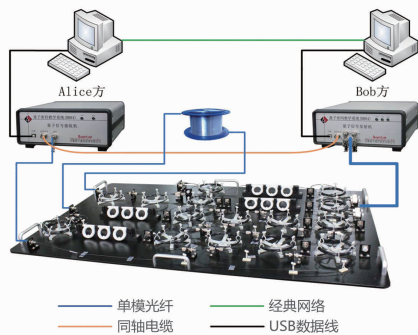
参考文献

- [1] Alexeev A D, Ulyanova E V, Starikov G P *et al.* Fuel, 2004, 83 (10): 1407
- [2] Alexeev A D, Feldman E P, Vasilenko T A. Energy Fuels, 2010, 24: 4375
- [3] 秦勇, 姜波, 王继尧等. 地质学报, 2008, 82(10): 1355
- [4] 据宜文, 姜波, 侯泉林等. 地质学报, 2005, 79(2): 269
- [5] 孟召平, 田永东, 李国富. 煤层气开发地质学理论与方法. 科学出版社, 2010
- [6] 刘俊来, 杨光, 马瑞. 科学通报, 2005, 50(S): 56
- [7] 杨光, 刘俊来, 马瑞. 天然气工业, 2005, 25(1): 70
- [8] 赵孟军, 宋岩, 苏现波等. 科学通报, 2005, 50(S1): 110
- [9] 姜波, 高元. 中国区域地质, 1992, 7(1): 60
- [10] 姜波, 秦勇, 据宜文等. 地学前缘, 2009, 16(2): 262
- [11] Barker C, Pawlewicz M. Paleogeothermics, 1986, 5(10): 79
- [12] Xu R T, Li H J, Guo C C *et al.* Fuel, 2014, 117: 326
- [13] 张群, 崔永君, 钟玲文等. 煤炭学报, 2008, 33(11): 1272
- [14] Pan J N, Hou Q L, Ju Y W *et al.* Fuel, 2012, 102: 760
- [15] 林红, 据宜文, 侯泉林等. 自然科学进展, 2009, 19: 1117
- [16] Nakamizo M, Kammereck R, Walker P L. Carbon, 1974, 12: 259
- [17] Zheng Z, Chen X H. Sci. China Ser. B-Chem. Sci., 1994, 24(6): 640
- [18] Li X S, Ju Y W, Hou Q L *et al.* Sci. China Ser. D-Earth Sci., 2012, 55(1): 1
- [19] Gan H, Nandi S P, Walker P L. Fuel, 1972, 51: 272
- [20] IUPAC. Pure and Applied Chemistry, 1982, 52: 2201
- [21] Ju Y W, Jiang B, Hou Q L. Chin. Sci. Bull., 2005, 50(16): 1784
- [22] Cao D Y, Li X M, Zhang S R. Sci. China Ser. D-Earth Sci., 2007, 50(1): 43
- [23] Hodot B B. Outburst of coal and coalbed gas (Chinese Translation). Beijing: China Industry Press, 1966. 318
- [24] Ju Y W, Jiang B, Wang G L *et al.* Tectonically deformed coals: structure and physical properties of reservoirs. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2005
- [25] Cai Y D, Liu D M, Pan Z J *et al.* Fuel, 2013, 103: 258
- [26] 侯泉林, 李会军, 范俊佳等. 中国科学(D辑), 2012, 42(10): 1487
- [27] 郭崇涛. 煤化学. 化学工业出版社, 1992
- [28] 张子敏, 张玉贵, 汤达祯等. 瓦斯地质学. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2009
- [29] Scott A R, Kaiser W, Ayers W B. AAPG Bulletin, 1994, 78(8): 1186
- [30] 赵融芳, 黄伟. 煤炭转化, 2000, 23(4): 37
- [31] 据宜文, 林红, 李小诗等. 地学前缘, 2009, 16(1): 158
- [32] 张小兵, 张子敏, 张玉贵. 中国煤炭地质, 2009, 21(2): 10
- [33] 张玉贵, 张子敏, 张小兵等. 中国煤炭地质, 2008, 20(10): 11



QKEdu-S 量子密码教学科研系统

系统组成



组件清单

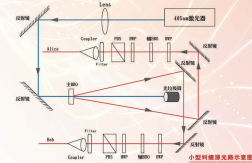
名称	数量
QKEdu-T量子信号发射机	1
QKEdu-R量子信号接收机	1
QKEdu-P光学调试平台	1
光纤盘	1
同轴电缆	1
网线	1
可选配件	
PC (Windows XP以上操作系统)	2

QEPS小型纠缠源系统

系统组成



QEPS小型化纠缠源系统实物图



技术指标

泵浦光功率 (mW)	100
偶然符合计数率 (Hz)	<10
单路光子亮度 (cps.)	>100k
纠缠光子对亮度 (cps.)	>10k
H, V偏振对比度	>25:1
P, N偏振对比度	>7:1
Bell不等式破坏程度	S>2.3
可见度	92%

提供最专业的量子通信设备

物理专业: 探测器、小型纠缠源、高亮纠缠源、多光子纠缠等。

通信专业: BB84教学科研系统、B92教学科研系统、可商用的量子通信保密网络。

地址: 合肥市创新产业园D3楼
电话: 400-885-0929
0551-65333590

销售: 13395515356
13395515359
邮编: 230088

传真: 0551-65368589
邮箱: feng.liu@quantum-info.com
网址: http://www.quantum-info.com