



水分对CH₄和CO₂在煤中竞争吸附特性影响研究

陈立伟 边乐 王东杰 郑浩阁 赵占川

引用本文:

陈立伟, 边乐, 王东杰, 等. 水分对CH₄和CO₂在煤中竞争吸附特性影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(4): 243–254.

CHEN Liwei, BIAN Le, WANG Dongjie. Investigation on the impact of water on the competitive adsorption characteristics of CH₄/CO₂ in coal[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(4): 243–254.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1999>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水分对煤层气吸附/解吸微观作用研究进展

Research progress micro effect of water on coalbed methane adsorption/desorption

煤炭科学技术. 2023, 51(2): 256–268 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1537>

基于分子模拟的微观结构特征对无烟煤吸附CH₄、CO₂影响规律对比研究

Comparative study on effect of microstructure characteristics on adsorption of CH₄ and CO₂ in anthracite based on molecular simulation

煤炭科学技术. 2024, 52(3): 106–114 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0692>

基于气水两相流的注热CO₂增产CH₄数值模拟研究

Numerical study of heat injection CO₂ to increase CH₄ production based on gas–water two–phase flow

煤炭科学技术. 2024, 52(3): 115–128 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0690>

煤表面官能团对CH₄及CO₂吸附性能的影响规律研究

Study on influence of coal surface functional groups on methane and carbon dioxide adsorption properties

煤炭科学技术. 2021, 49(6): 145–151 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/a117bceff-2a23-4502-9852-ffa61b2b82e0>

烟煤的CO、CO₂和O₂竞争吸附特性研究

Study on carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen competitive adsorption properties of bituminous coals

煤炭科学技术. 2023, 51(6): 111–121 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0125>

不同含水及负压条件下煤层气等温吸附解吸规律

Isothermal adsorption and desorption of coalbed methane under different water saturation and negative pressure

煤炭科学技术. 2019(6) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/9647c068-35bb-43d5-8d27-67533429218a>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

陈立伟, 边 乐, 王东杰, 等. 水分对 CH₄ 和 CO₂ 在煤中竞争吸附特性影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(4): 243-254.

CHEN Liwei, BIAN Le, WANG Dongjie, *et al.* Investigation on the impact of water on the competitive adsorption characteristics of CH₄/CO₂ in coal[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(4): 243-254.

水分对 CH₄ 和 CO₂ 在煤中竞争吸附特性影响研究

陈立伟^{1,2,3}, 边 乐¹, 王东杰¹, 郑浩阁¹, 赵占川¹

(1. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心, 河南 焦作 454000; 3. 煤矿灾害预防与抢险救灾教育部工程研究中心, 河南 焦作 454000)

摘 要: 为研究水分对 CH₄ 和 CO₂ 及混合气体在煤中竞争吸附的影响, 通过自主研发的含瓦斯煤多元气体竞争吸附试验系统进行不同含水率煤对 CH₄ 和 CO₂ 单组分吸附研究, 试验结果表明: 水分并没有改变 CH₄ 和 CO₂ 等温吸附曲线的基本规律, 在相同条件下, 水分也未影响煤对单组分气体吸附能力的排序, 始终是煤对 CO₂ 的吸附能力大于对 CH₄ 的吸附能力。相同条件下, 水分对 CH₄ 的抑制率大于 CO₂ 吸附量抑制率, 说明水分对煤吸附弱吸附性气体的抑制程度更大。在进行水对混合气体的竞争吸附影响研究试验, 发现: 当注入煤体的气体比例保持不变时, 在同一吸附平衡压力下, 混合气体的吸附总量随着水分含量的升高而降低, 并且吸附平衡后的 CH₄ 吸附量和 CO₂ 吸附量都随着煤体中水分含量的增大而减小; 而当含水率不变时, 同一注气比例下的气体吸附平衡压力越大, 吸附平衡后的 CH₄ 吸附量和 CO₂ 吸附量越大。游离相中的 CO₂ 的体积分数始终低于气源, 而 CH₄ 体积分数始终高于气源。不同条件下 CO₂/CH₄ 选择系数的数值均大于 1, 范围处在 4.8~5.4, 煤对 CO₂ 的吸附亲和能力大于 CH₄。相同组分混合气体吸附条件下, CO₂/CH₄ 选择系数均随着试验煤样含水率变大而降低。该研究进一步完善影响煤对气体吸附的因素的理论分析, 以及为工程实践为井下注气促抽瓦斯技术提供理论依据。

关键词: 煤层气; 水分; 竞争吸附; 吸附选择性; 煤吸附气体

中图分类号: TD712 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2024)04-0243-12

Investigation on the impact of water on the competitive adsorption characteristics of CH₄/CO₂ in coal

CHEN Liwei^{1,2,3}, BIAN Le¹, WANG Dongjie¹, ZHENG Haoge¹, ZHAO Zhanchuan¹

(1. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean Efficiency Utilization, Jiaozuo 454000, China; 3. Mine Disaster Prevention and Rescue of the Ministry of Education, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: In order to study the effect of water on the competitive adsorption of CH₄/CO₂ and mixed gases in coal, the self-developed multi-gas competitive adsorption experimental system of coal containing gas was used to conduct the research on the single component adsorption of CH₄ and CO₂ by coal with different water content. The experimental results show that: Water does not change the basic law of the isothermal adsorption curve of CH₄ and CO₂, and under the same conditions, water does not affect the ordering of coal's adsorption capacity for a single component of gas, and the adsorption capacity of coal for CO₂ is always greater than that of CH₄. Under the same conditions, the inhibition rate of water on CH₄ is greater than that of CO₂ adsorption capacity, indicating that the inhibition degree of water on coal's adsorption of weakly adsorbent gases is greater. The research on the effect of water on the competitive adsorption of mixed gas shows that: when the proportion of gas injected into the coal remains unchanged, under the same adsorption equilibrium pressure, the total adsorption of mixed gas decreases with the increase of water content, and the adsorption amount of CH₄ and CO₂ after adsorption equilibri-

收稿日期: 2023-12-10 责任编辑: 常 琛 DOI: 10.12438/cst.2023-1999

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074104); 河南省科技攻关资助项目(222102320142)

作者简介: 陈立伟(1980—), 男, 辽宁朝阳人, 副教授, 博士。E-mail: clwl@163.com

通讯作者: 边 乐(2000—), 男, 河北保定人, 硕士研究生。E-mail: bl03310707@163.com

um decreases with the increase of water content in the coal. When the water content is unchanged, the greater the gas adsorption equilibrium pressure under the same gas injection ratio, the greater the adsorption amount of CH_4 and CO_2 after adsorption equilibrium. The volume fraction of CO_2 in the free phase is always lower than that of the gas source, while the volume fraction of CH_4 is always higher than that of the gas source. Under different conditions, the values of CO_2/CH_4 selection coefficients are greater than 1, ranging from 4.8 to 5.4, and the adsorption affinity of coal for CO_2 is greater than that of CH_4 . The selection coefficients of CO_2/CH_4 decrease with the increase of water content of coal samples under the same gas adsorption conditions. This study further improves the theoretical analysis of factors affecting coal gas adsorption, and provides a theoretical basis for engineering practice for underground gas injection and gas extraction technology.

Key words: coalbed methane; water content; competitive adsorption; adsorption selectivity; coal absorbed gas

0 引言

煤层气是一种重要的天然气资源,其开发利用对于我国能源供应具有重要意义。但是我国煤层大部分为低透气性和低渗透率煤层,其严重制约煤层气开采事业的发展^[1-2]。针对上述难以抽采的煤层,煤矿安全生产人员一直在探索着更加高效、快捷的瓦斯抽采方法。国内外学者利用水力压裂^[3]、松动爆破^[4]、水力冲孔^[5]等方法对解决煤层气抽采问题取得了很好的效果。在20世纪末,学者在美国的圣胡安盆地进行了向煤层注入 CO_2 为来提高其煤层气的采收率,取得了巨大成功,后来该试验技术被成为 CO_2 -ECBM^[6]。

国内外学者对于煤吸附气体进行了大量研究,煤体本身的物质组成、煤化程度、气体的物理性质、气体组成成分、外界温度等因素均影响煤对气体的吸附。李树刚等^[7-10]研究发现 CO_2 在与 CH_4 、 N_2 竞争吸附时,是优先吸附的,并且可以将后两者置换出来。江兆龙等^[11-12]研究发现了压力和煤质对 CO_2 、 N_2 和 CH_4 吸附行为的复杂影响规律。王晖等^[13]研究了温度对煤吸附解吸气体的影响,发现温度对解吸有促进作用。白刚等^[14]研究了不同 CO_2 注入温度置换驱替 CH_4 的研究,发现注气温度越高,相同注气时间内驱替效果越明显。樊亚庆^[15]、王兆丰等^[16]研究水分对煤中瓦斯置换作用,发现水分进入含瓦斯煤体后,置换速度经历了快速增加、缓慢持久、衰减至0这3个阶段,说明水分对煤样瓦斯吸附解吸有明显的抑制作用。陈跃等^[17]研究发现,不同宏观煤岩组分的润湿性差异会影响甲烷的吸附和解吸过程。润湿性越好的煤岩组分,由于煤和水界面的分子作用力更强,因此会减弱煤对甲烷的吸附,促进甲烷的解吸过程。CHEN^[18]通过注水气体吸附装置,研究了不同的含水率煤样下甲烷的等温吸附特性,结果表明,低阶煤的甲烷吸附等温线符合Langmuir吸附规律,水分对低阶煤中气体的吸附能力具有明

显的抑制作用,原因在于水分子和甲烷分子在煤基质内表面的竞争吸附有关,煤基质中气态水与甲烷之间的吸附是固体表面分子和吸附物分子相互作用产生的。

DAY等^[19]、YVESGENSTERBLUM等^[20]、NIE等^[21]等针对水分对煤体吸附瓦斯的影响进行了理论上的研究,结果表明,低阶煤的含氧官能团含量比较多,水分的吸附量比较大,甲烷吸附量降低的主要原因是水分子与甲烷分子间的竞争吸附作用。肖知国^[22]、郭红玉^[23]和李晓华等^[24]通过试验室模拟试验研究了注水对煤中甲烷解吸的影响效应,试验结果表明,水分对会抑制煤中甲烷的解吸;随着注水量的增加,瓦斯初始解吸速度和衰减速度均表现出下降的趋势。吴家浩等^[25]、王兆丰等^[26]选择颗粒煤进行试验室模拟煤层注水试验,结果表明,水分进入煤体后促进煤中甲烷的解吸,水分对甲烷具有置换解吸作用,甲烷的解吸量随着注入水分含量的增加而提高。

国内外学者对于 CO_2 、 CH_4 在煤中竞争吸附采用的多是干燥煤^[27-28],而在工程实践中,煤层中赋存有一定量的水分,这些水分不仅对瓦斯的吸附解吸产生影响,还对抽采钻孔具有一定的影响。综上所述,水对 CO_2 、 CH_4 在煤中竞争吸附方面尚缺乏研究,因此用自主研发的试验设备研究 H_2O 对 CO_2 和 CH_4 及混合气体在无烟煤中竞争吸附的影响效应,为井下注气促抽瓦斯技术提供理论依据。

1 试验装置与试验方案

1.1 试验煤样

选择瓦斯含量高、具有代表性的无烟煤进行试验。试验煤样来源于山西省阳泉矿区上社二号井15号煤层的无烟煤,试验煤样以GB 474—2008煤样制备方法为标准,首先精选原始煤样,剔除原始煤样中的矸石等杂质,挑选出质地均匀,色泽良好的煤样作为试验的基本煤样,粉碎至粒径为60~80目(0.18~0.25 mm)的颗粒煤,然后放入烘干箱恒温在

105 °C 下干燥 8 h, 冷却至室温后放入煤样罐中真空脱气至少 12 h, 作为试验的干燥煤样备用, 其相关参数见表 1。

表 1 煤样基本参数

Table 1 Basic parameters of coal samples

| 指标 | 灰分/ % | 挥发分/ % | 真相对密度/ (g·cm ⁻³) | 视相对密度/ (g·cm ⁻³) | 孔隙率/ % |
|----|----------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|
| 测值 | 17.03 | 12.12 | 1.52 | 1.41 | 7.24 |

1.2 试验参数设定

由于水分含量低于 4% 时, 煤中水分主要以吸附水为主, 对气体驱替通道阻塞作用不明显, 适用于研究水分对气体的吸附解吸影响。

因此选用含水率分别为 0, 0.79%, 1.48% 和 2.23% 的煤样, 在恒温 25 °C 条件下。

1.3 试验装置

研究是利用自主研发的含瓦斯煤多元气体竞争吸附试验系统, 通过分布在各支路和煤样罐中的压力传感器实时检测记录系统各处的压力数据, 可以通过计算机设定记录时间间隔, 自动记录数据。既可以进行含水煤样对 CH₄/CO₂ 单组分气体的等温吸附试验, 又可以进行含水煤样对 CH₄-CO₂ 混合气体的竞争吸附试验。该试验装备主要包括高压供气系统、抽真空系统、恒温吸附解吸系统、数据采集系统、气体分析系统 5 部分组成。如图 1 所示。

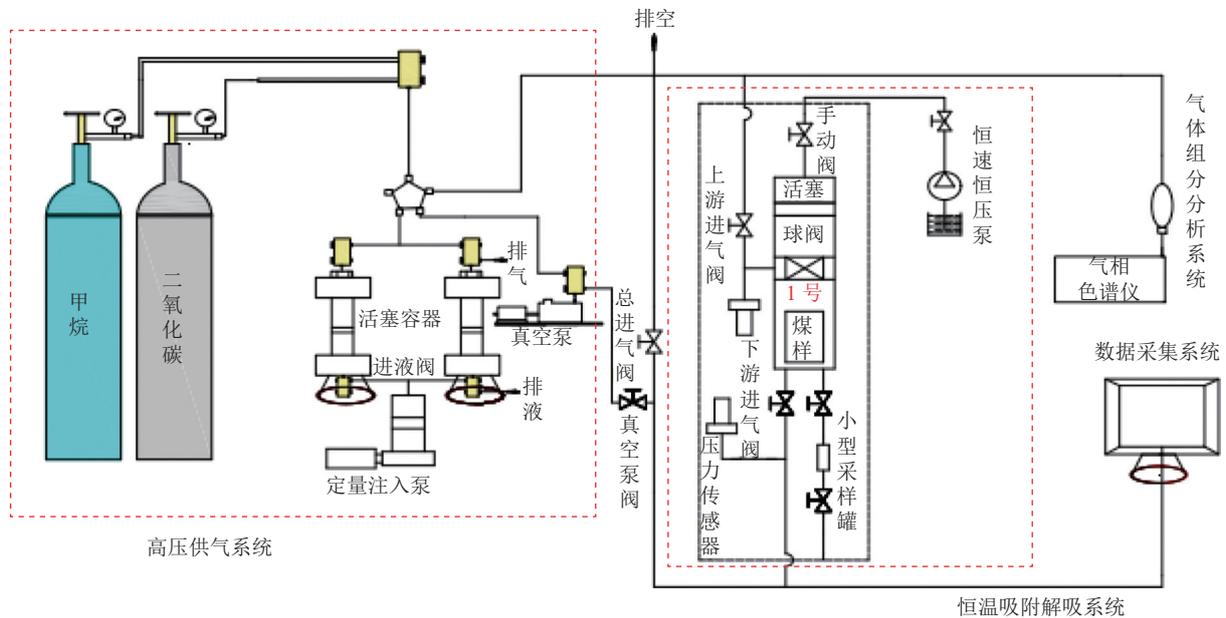


图 1 试验装置

Fig.1 Experimental setup

1.4 试验步骤

1) 试验装置气密性检测。本试验气密性检测选择高压检测法: 由于 He 本身具有不吸附的特点, 因此将其作为检测气体, 将 He 分别通入容器中, 并且需要保证温度恒定为室温, 时刻观测 3 个容器的压力变化。观察压力的变化, 持续观察时间 36 h 以上。若压力变化在允许的范围, 则说明气密性良好。反之, 需要找到漏气点进行维修。

2) 试验装置及管路体积标定。压力容器体积标定常用方法有 PVT 法, 选择 He 为标定气体进行标定, 试验中主要需要测定试验装置各管路、气室、罐体体积的体积见表 2。

3) 水对于 CH₄ 和 CO₂ 单组分气体在无烟煤中吸

附试验方案: ①将事先制备好的煤样称重放入煤样罐中, 打开鼓风干燥箱开关恒温 25 °C。②将高压气瓶气体充入活塞容器中, 通过活塞容器将试验气体冲入煤样罐中, 记录充气前后压力 P₁ 和 P₂。③当煤样室内压力值为在设定压力值的允许误差内上下浮动, 记录平衡压力 P₁, 向煤样罐中充入更高压力至煤样罐内吸附平衡后压力为下一组设定压力, 直至完成所有压力点。试验煤样更换, 吸附试验一组测

表 2 体积标定结果

Table 2 volume calibration results

| 煤样罐1 体积 | 煤样罐2 体积 | 煤样罐3 体积 | 活塞容器1 体积 | 活塞容器2 体积 | 公用管理 体积 |
|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|
| 456.8 | 458.3 | 469.5 | 527.2 | 526.3 | 14.9 |

试结束后,进行下一组含水率煤样测试需要更换煤样。

4) 水对混合气体在无烟煤中竞争吸附影响试验方案:

①对试验装置进行气密性检查,将事先准备好的煤样放入煤样罐中,关闭系统各处阀门。

②将恒温系统打开,温度设为 25 ℃。

③由于本团队前期多次采用干燥煤样研究了无烟煤对 CO₂-CH₄ 二元气体的等温吸附特性,同时得出了竞争吸附与置换吸附两种试验本质相同的结论,对本次研究内容有一定的指导意义,因此注气比例设定为: 100%CH₄+0%CO₂, 80%CH₄+20%CO₂, 70%CH₄+30%CO₂, 60%CH₄+40%CO₂ 和 0%CH₄+100%CO₂。将配好的一定比例的 CH₄-CO₂ 混合气体充入煤样罐,直至煤样罐的吸附平衡压力接近预设定的压力值,并记录充气前后活塞容器罐内压力变化。

④待煤样罐内压力值达到预设定的压力值,并且压力变化在允许的范围内变化,认为煤样室内混合气体吸附平衡。取煤样罐中的游离气体于采样袋中,对气体进行色谱分析。

⑤采集游离组分后引起煤样解吸压力发生变化,因此每个压力点测试结束不可以立即充气进行下一个压力点的测试,需要重新制样进行下一个压力点的测试。重复步骤②~④直到所有压力测试点完成。

1.5 煤样吸附量原理及相关计算

1) 高压容量法计算煤样吸附量原理是:充入煤样罐中气体的体积减去煤样罐中的游离体积就是煤样所吸附的气体体积,具体的计算公式如下。

①冲入煤样罐中气体的体积:

$$V_{zx} = \left(\frac{P_1}{Z_1} - \frac{P_2}{Z_2} \right) \times \frac{273.2 \times (V_r + V_p)}{(273.2 + t_0) \times 0.101325} \quad (1)$$

式中, V_{zx} 为标况下充入煤样罐气体的体积, cm³; P_1 , P_2 为充气前后活塞容器内的绝对压力, MPa; Z_1 , Z_2 为在压力 P_1 , P_2 下气体所对应的压缩因子; V_r 为活塞容器的体积, cm³; V_p 为系统公用管路的体积, cm³; t_0 为试验温度, ℃。

②吸附平衡后煤样室内游离气体体积:

$$V_y = \frac{273.2 \times (V_s \times p)}{Z \times (273.2 + t_1) \times 0.101325} \quad (2)$$

式中, V_y 为标况下吸附平衡时煤样罐内游离气体的体积, cm³; V_s 为煤样罐内剩余空间的体积, cm³; P 为吸附平衡时煤样罐内的绝对压力, MPa; t_0 为吸附平衡时试验温度, 25 ℃; Z 为吸附平衡压力所对应的压缩因子。

③煤对气体的吸附体积:

$$V_x = V_{zx} - V_y \quad (3)$$

式中, V_x 为标况下吸附平衡时煤对气体的吸附体积, cm³。

④处理数据并采用固气经典吸附模型 Langmuir 模型对 CH₄ 和 CO₂ 两种气体的吸附量进行拟合。Langmuir 模型如式中:

$$V_x = \frac{abP}{1+bP} \quad (4)$$

式中: a 为吸附常数, 煤样的极限吸附量, cm³/g; b 为吸附常数, 与压力有关, MPa⁻¹。

2) 多组分竞争吸附计算煤样对气体吸附量原理是:煤对吸附混合气体的总体积为充入煤样罐中混合气体气体体积与游离气体体积之差;充入煤样罐中混合气体中单组分的体积减去游离相中该组分的体积就是煤样所吸附混合气体中某单一组分的体积,计算公式与单组分气体相差不大,多以下几个公式:

①混合气体中各组分的吸附量:

$$V_{aA} = (V_{zx}C_A - V_yC'_A)/g \quad (5)$$

$$V_{aB} = (V_{zx}C_B - V_yC'_B)/g \quad (6)$$

式中: V_{aA} , V_{aB} 为竞争吸附平衡后, CH₄ 与 CO₂ 的吸附量, cm³/g; V_{zx} 充入煤样罐中混合气体的量, cm³; V_y 平衡后煤样罐中游离气体的量, cm³; C_A , C_B 为混合气体中 CH₄ 与 CO₂ 的体积分数, %; C'_A , C'_B 为吸附平衡后游离气体中 CH₄ 与 CO₂ 的体积分数, %; g 为煤重, g。

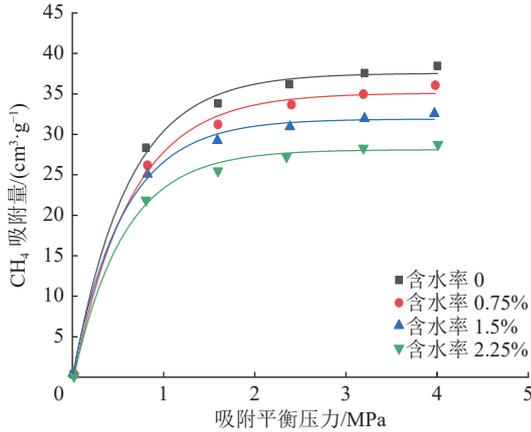
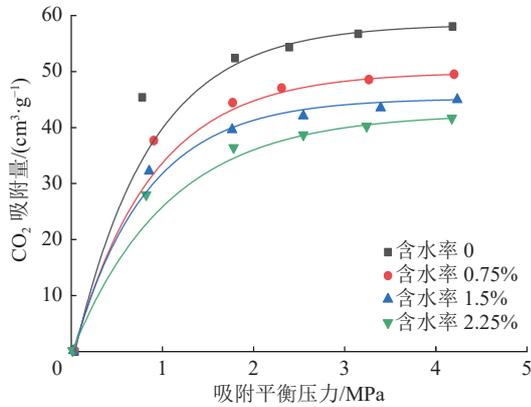
2 水分对 CH₄ 和 CO₂ 单组分气体吸附特性影响规律

2.1 水分对 CH₄ 和 CO₂ 单组分吸附特性影响

为研究水对 CH₄ 和 CO₂ 单组分气体的吸附特性影响规律,通过试验方案(3)步骤进行等温吸附试验。使用 Langmuir 方程建立单组分的 CH₄ 和 CO₂ 吸附等温线,如图 2 所示与图 3 所示。

由图 2 与图 3 可知含水煤样对 CH₄ 和 CO₂ 的等温吸附曲线与干燥煤样相同,使用 Langmuir 方程对其具有很好的拟合效果,水分并没有改变 CH₄ 和 CO₂ 等温吸附曲线的基本规律,相同条件下煤对 CO₂ 的吸附量大于 CH₄。

对比 4 种煤样的吸附曲线可以发现,在 4 组煤样中,干燥煤样对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附能力最强。在同温同压条件下,随着煤样中水分含量增大,煤对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附量逐渐降低。以 CH₄ 为例,在吸

图 2 不同含水率煤样 CH₄ 等温吸附曲线Fig.2 CH₄ isothermal adsorption curves of coal samples with different moisture content图 3 不同含水率煤样 CO₂ 等温吸附曲线Fig.3 Isothermal adsorption curves of CO₂ on coal samples with different water content

附平衡压力为 3.2 MPa 时,最大含水率条件下吸附量下降了 42%;对于 CO₂ 而言,在吸附平衡压力为 3.2 MPa 时,最大含水率条件下吸附量下降了 27.9%。

通过对比相同条件下煤对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附量可知,在相同的条件下,煤对 CH₄ 的吸附量要小于对 CO₂ 的吸附量。这说明在相同条件下,水分不影响煤对单组分气体吸附能力的排序,始终是煤对 CO₂ 的吸附能力大于对 CH₄ 的吸附能力。

2.2 水对 CH₄ 和 CO₂ 单组分吸附抑制率的影响

通过对比相同条件下,煤对 CH₄ 与 CO₂ 吸附量可知,相同条件下,煤对 CH₄ 的吸附量要小于 CO₂。可得水分含量增加对气体吸附量的抑制率。计算公式如下所示:

$$\eta_y = 1 - \frac{Q_{xn}}{Q_{x0}} \times 100\% \quad (7)$$

式中: η_y 为水分对气体吸附量的影响率, %; Q_{x0} 为含水率为 0 时煤中气体的吸附量, cm³/g; Q_{xn} 为第 n 个含水率时煤中气体的吸附量, cm³/g。

计算不同吸附平衡压力下水对气体吸附量的抑制率,如图 4 所示。由图可知,在相同的吸附平衡压力下,水分对 CH₄ 吸附量的抑制率都始终大于水分对 CO₂ 吸附量的抑制率,这说明水分对煤吸附弱吸附性气体的抑制程度更大。

分析原因可知:

煤和不同气体分子之间结合主要依靠范德华力,而煤跟水分子之间的结合是范德华力和氢键共同作用的结果,而氢键的能量大于范德华力。所以当水分子和气体分子竞争煤中的吸附位时,处于优势地位。

当水分含量较低时,煤中水的赋存方式主要以吸附态为主,煤表面的极性基团(如羟基)会优先被水占据,相当于提前占据了气体的潜在吸附位,这会导致煤样对气体的吸附能力下降。

当水分含量较高时,水分对煤中气体有“封存”作用,水分子占据煤中孔隙通道壁的吸附位,则会导致孔隙通道变小,使气体分子很难通过孔隙深入煤体,这也会导致气体吸附量降低。气体吸附性越强,在煤体表面吸附时吸附距离越小,越难被水分子竞争掉吸附位,反之亦然。所以水分对煤吸附弱吸附性气体的抑制程度更大一些。

2.3 水对 CH₄ 和 CO₂ 单组分吸附常数的影响

通过 Origin 软件使用 Langmuir 方程对等温吸附曲线进行拟合,得到 CH₄ 和 CO₂ 的吸附常数随煤含水率变化的关系图,如图 5、6 所示。

相同条件下,随着吸附平衡压力的提高,煤对气体的吸附量逐渐增加并最终趋于一个常数,这个常数就是煤对气体吸附常数 a ,指煤对气体的极限吸附量。

由图 5 可知,相同含水率条件下,CO₂ 的吸附常数 a 值始终比 CH₄ 大,近似于 CH₄ 的两倍。说明煤对 CO₂ 的吸附能力大于 CH₄。

由图 6 发现相同含水率条件下,CO₂ 的吸附常数 b 值大于 CH₄,近似于 CH₄ 的 2 倍。说明煤对 CO₂ 的吸附速率大于 CH₄。

结合图 5 与图 6,发现随着煤体中水分含量的增大,煤对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附常数 a , b 值都随之线性降低,这说明煤体中水分含量的增加对煤吸附气体的吸附常数 a , b 值有抑制作用。此外,对比发现,CO₂ 的吸附常数 a 的下降幅度要大于 CH₄,说明水分对 CO₂ 吸附常数 a 的影响要更大。煤对气体吸附量随着平衡压力提高而增加,当吸附量与极限吸附量之比为 1/2 时,此时该平衡压力所对应的倒数即为煤

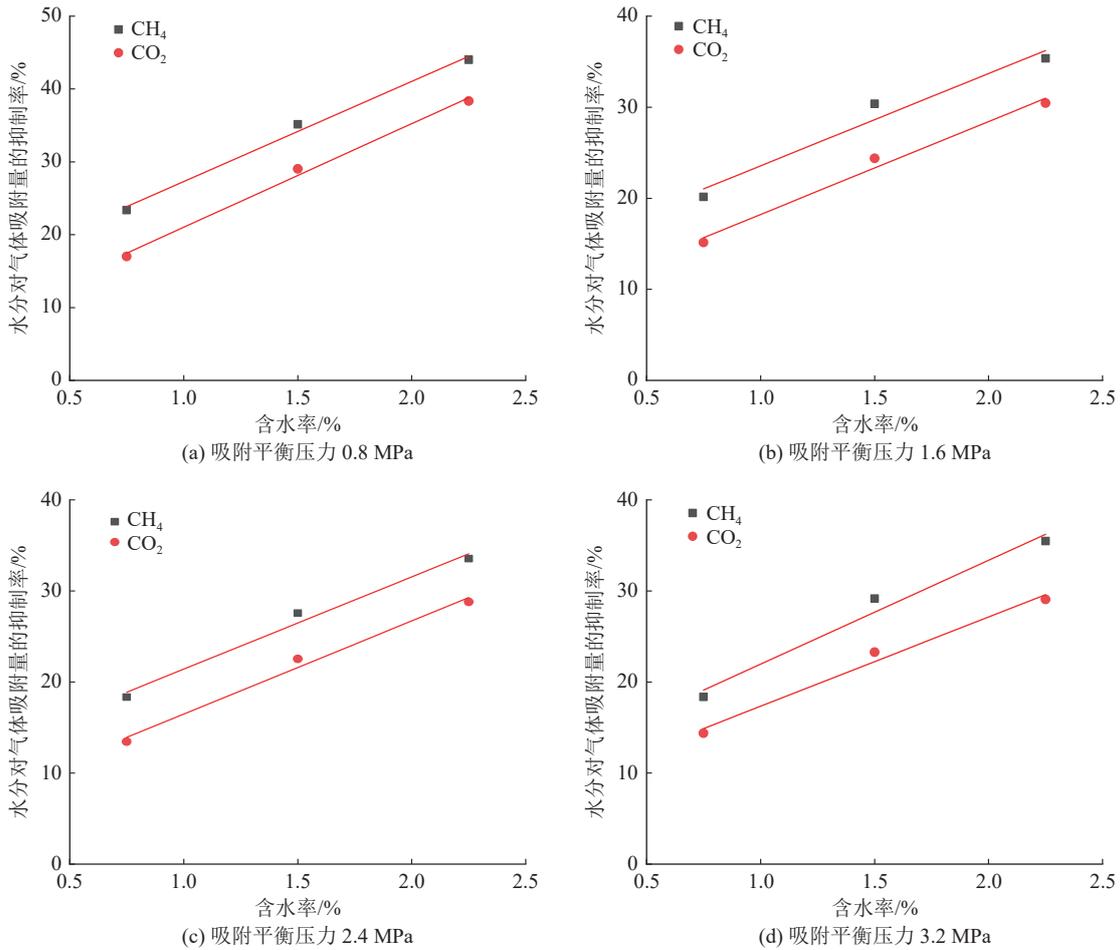


图4 不同吸附平衡压力下水对气体吸附量的抑制率

Fig.4 Inhibition rate of water on gas adsorption under different adsorption equilibrium pressures

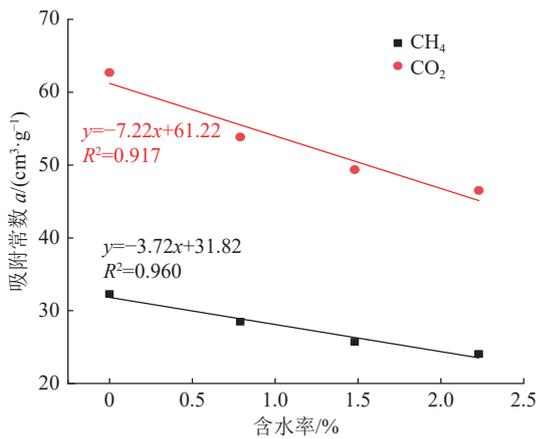


图5 吸附常数 a 随含水率变化关系

Fig.5 The relation of adsorption constant a with moisture content

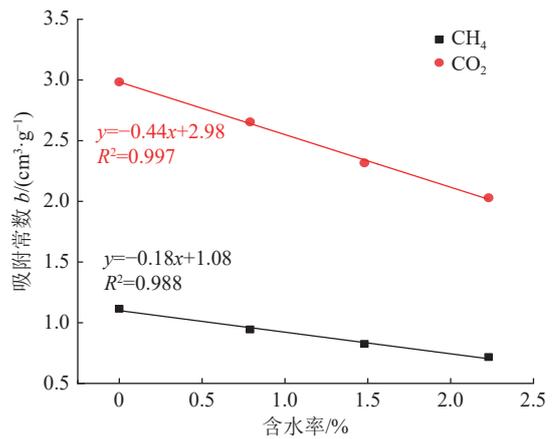


图6 吸附常数 b 随含水率变化关系

Fig.6 The relation of adsorption constant b with moisture content

对该气体的吸附常数 b , 吸附常数 b 可以表征煤对气体吸附速度的快慢。

分析原因可知: 与水分在煤中的 2 种作用——霸占吸附位和堵塞孔隙有关。水分子由于吸附能力强于气体分子, 当水分子被吸附到吸附位上时, 会影响气体分子的吸附, 气体分子很难将水分子从吸附

位上竞争下来。且随着水分含量的升高, 这种作用会越来越明显。而吸附常数 a 值表示的是煤对气体分子的极限吸附量, 所以才会出现煤对 CH_4 和 CO_2 的吸附常数 a 值随水分含量的升高而减小的情况。当煤中水分含量较高时, 又会对煤中孔隙有封堵作用, 这会导致气体分子很难通过孔隙而进入煤体深部, 且

水分含量越高则封堵作用越明显，而吸附常数 b 值是反映煤吸附气体快慢的一个指标，所以才会出现煤对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附常数 b 值随煤体中水分含量的升高而减小的现象。

3 水分对 CH₄/CO₂ 混合气体吸附特性影响

通过试验，分别得到了不同含水率煤对 CH₄-CO₂ 混合气体总吸附量及各组分吸附量随含水率的变化关系。

由图 7、图 8 和图 9 可知：

1) 当注入煤体的气体比例保持不变时，在同一吸附平衡压力下，混合气体的总吸附量和水含量呈负相关，即混合气体的吸附总量随着水分含量的升高而降低，且 4 种吸附平衡压力下的混合气体总吸附量随煤中水分含量的变化都呈现出这种规律。这说明水分对煤吸附混合气体的能力有抑制作用。

2) 在相同的注气比例下，当吸附平衡压力一定时，吸附平衡后的 CH₄ 吸附量和 CO₂ 吸附量都随着煤体中水分含量的增大而减小；而当含水率不变时，

同一注气比例下的气体吸附平衡压力越大，吸附平衡后的 CH₄ 吸附量和 CO₂ 吸附量越大。这说明水分对注混合气体吸附平衡后的 CH₄ 吸附量和 CO₂ 吸附量有抑制作用，而压力对注气吸附平衡后的 CH₄ 吸附量和 CO₂ 吸附量有促进作用。

3) 吸附量与含水率之间的变化关系基本符合负指数函数关系为：

$$Q = Q_{\min} + A \exp(-Rx) \quad (8)$$

其中， Q 为吸附量，cm³/g； Q_{\min} 为最小吸附量，cm³/g； A 为幅度，函数在指数部分的振幅大小，cm³/g； R 为正数常数； x 为含水率，%。

其拟合相关系数 R^2 均大于 0.9，表明煤中的水分对气体吸附具有抑制作用。其中， $Q_{\min} + A$ 为 $x=0$ 时也就是干燥煤样对气体的吸附量； Q_{\min} 为含水率趋于无穷时煤样的极限最小吸附量； R 为煤样吸附量随含水率升高而降低的衰减系数。

原因与单组分吸附结果类似，由于水分子是极性分子，更容易与煤分子结合，吸附能力要远大于气体分子，水分子更容易在吸附过程中占据吸附位，从

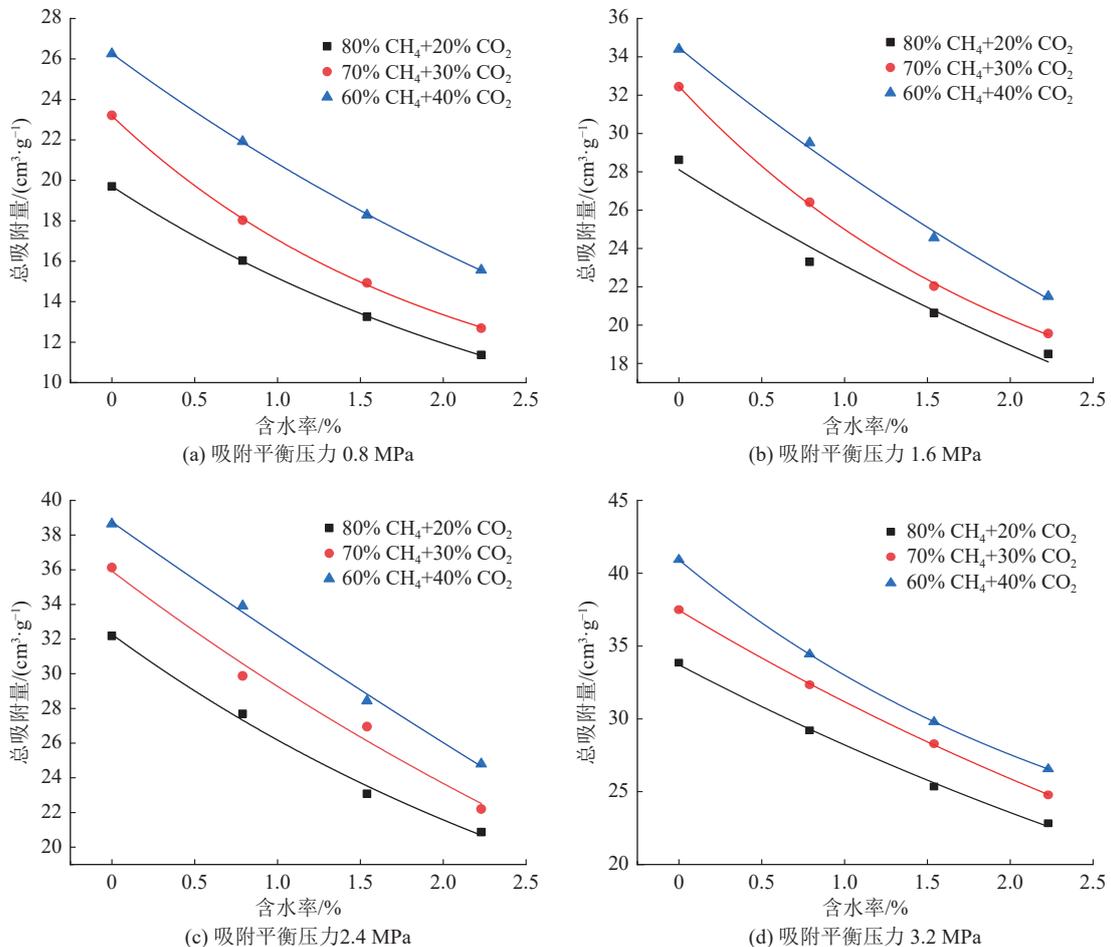
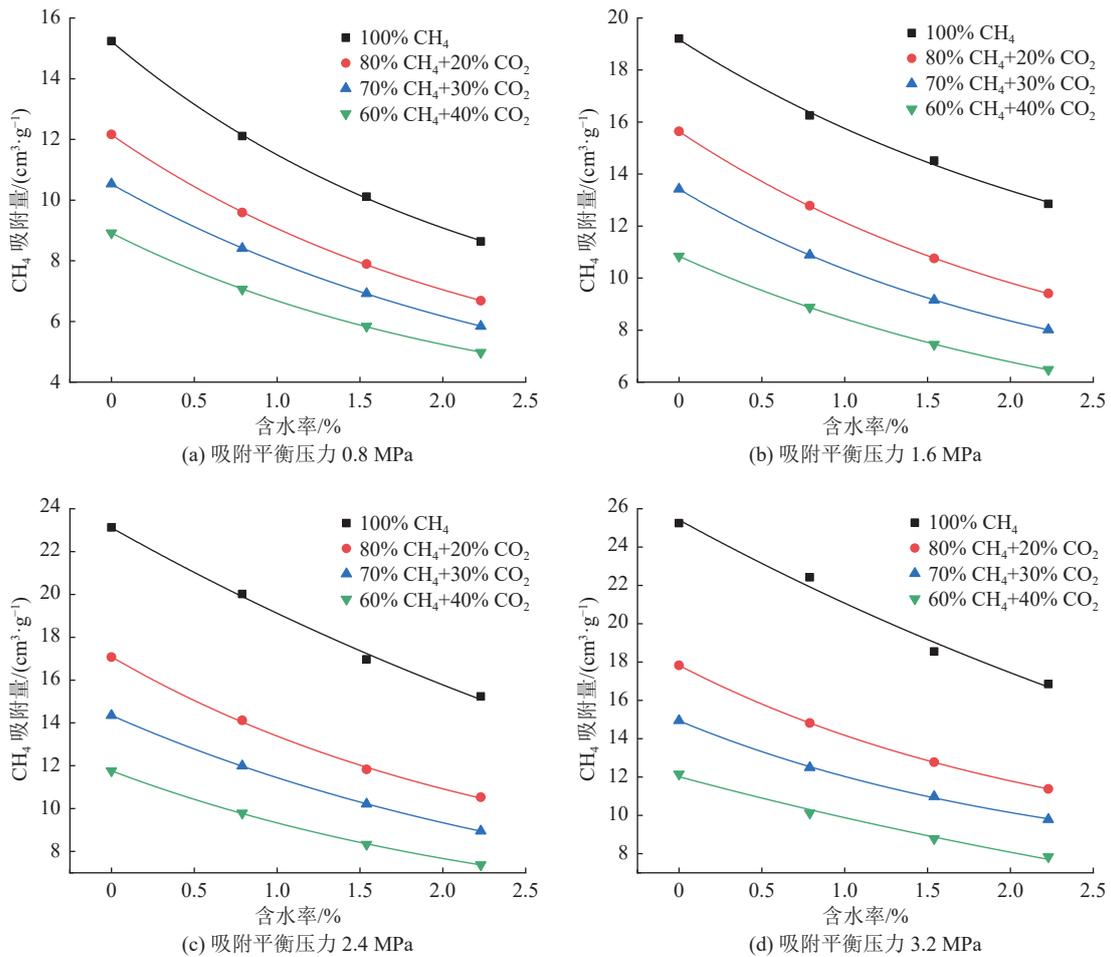


图 7 总吸附量随含水率变化关系

Fig.7 The relationship of total adsorption with moisture content

图8 CH₄吸附量随含水率变化关系Fig.8 Relationship of CH₄ adsorption with water content

而导致气体分子的有效吸附位数量减少,吸附量降低,此外随着含水率的提高,部分水分子开始结合形成多聚体,堵塞了气体运移的通道,使得气体分子在孔隙中扩散阻力变大,因此吸附量随含水率变化呈现出先下降后平缓的趋势。

4 水分对 CH₄-CO₂ 吸附选择性的影响

4.1 游离相组成规律

计算分析不同试验条件下各组分游离相的体积分数随吸附平衡压力的变化以及与气源体积分数的对比。

以图 10a 为例,在所有试验条件下,游离相中的 CO₂ 的体积分数始终低于原始气源,而 CH₄ 体积分数始终高于原始气源。随着压力的提高,CO₂ 体积分数逐渐上升并接近气源浓度,与此同时,CH₄ 的体积分数下降并逐渐向气源浓度收敛。

这是因为吸附过程中混合气体中的不同组分之间在相同的吸附位上进行竞争吸附,随着吸附平衡压力的不断变化,竞争吸附导致游离相中个气体的

组分不断发生变化,吸附能力强的 CO₂ 优先吸附聚集在吸附相中,而吸附能力相对较弱的 CH₄ 则在游离相中聚集。此外观察不同含水率条件下游离相的体积分数发现,干燥煤样条件下,CO₂ 的优先吸附程度要高于含水煤样,但不是特别明显,这可能与试验过程中无烟煤煤质有关。

4.2 气体选择系数

气体选择系数可以有效表征煤对混合气体中各组分选择吸附性的强弱,竞争吸附条件下,混合气体各组分的吸附能力有差异,因此吸附相与游离相组成也在不断发生变化,吸附能力强的气体优先在吸附相中聚集,吸附能力弱的气体则在游离相中累计。因此,本文煤中 CH₄-CO₂ 混合气体竞争吸附的选择性系数可以如式(9)表示:

$$S(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = \frac{x(\text{CO}_2)/y(\text{CO}_2)}{x(\text{CH}_4)/y(\text{CH}_4)} \quad (9)$$

式中: $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 为相同压力下 CO₂ 相对于 CH₄ 的选择系数; $x(\text{CO}_2)$, $y(\text{CO}_2)$ 为分别为吸附相与游离相 CO₂ 的体积分数,%; $x(\text{CH}_4)$, $y(\text{CH}_4)$ 为分别为吸

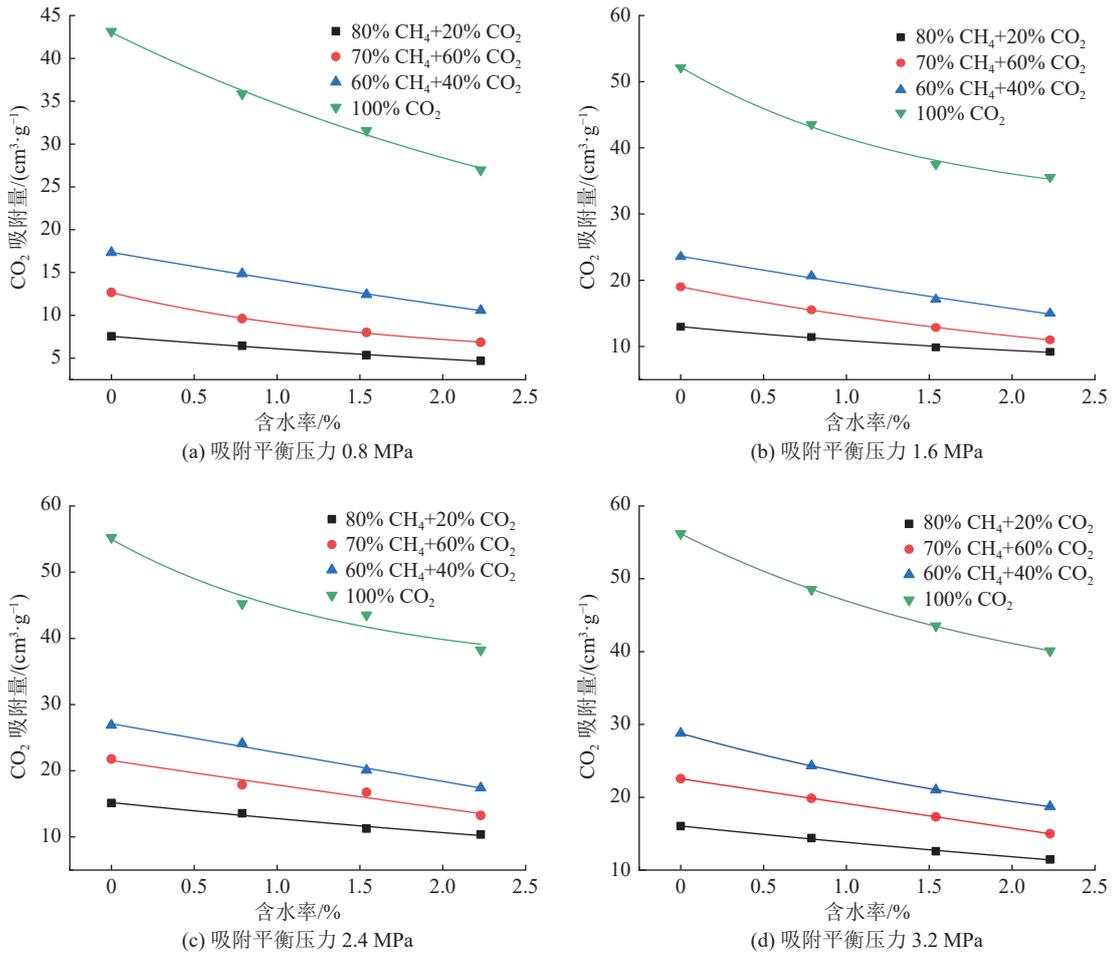


图 9 CO₂ 吸附量随含水率变化关系

Fig.9 The relationship of CO₂ adsorption with water content

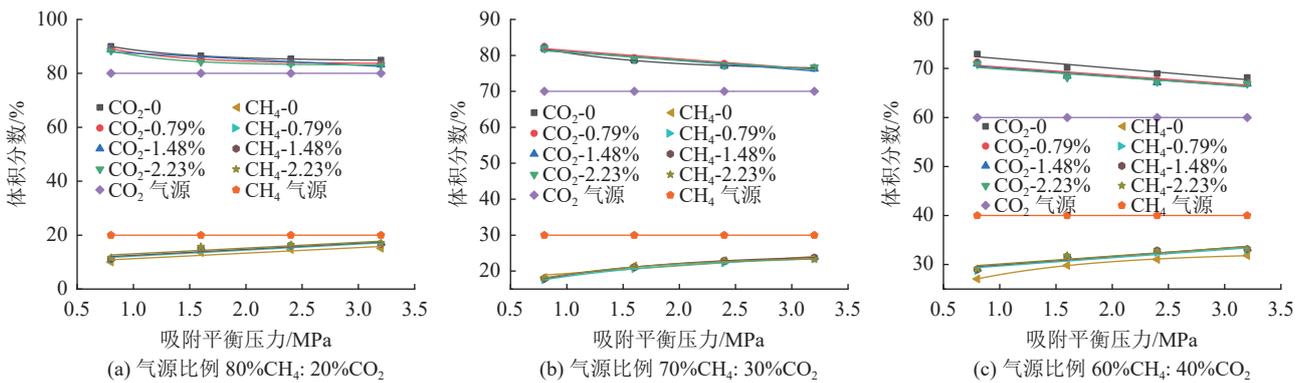


图 10 游离相体积分随吸附平衡压力变化关系

Fig.10 Relationship of free phase volume fraction with adsorption equilibrium pressure

附相与游离相 CH₄ 的体积分数, %。

计算分析得到不同平衡压力下选择系数随含水率的变化关系图, 如图 10 所示。

由图 11 中可以看出, 不同条件下 CO₂/CH₄ 选择系数的数值均大于 1, 范围处在 4.8 ~ 5.4, 这表明了煤对 CO₂-CH₄ 混合气体竞争吸附过程中, CO₂ 的吸附亲和能力大于 CH₄。这主要是因为 2 者的选

择吸附性主要取决于气体的吸附势能与分子动力学直径。

此外, CO₂ 的分子动力学直径为 0.36 nm, 而 CH₄ 的分子动力学直径为 0.46 nm, CO₂ 可以在更小的孔隙中吸附。比较图 10 发现, 试验煤样含水率相同时, 不同气源 CO₂/CH₄ 选择系数大小比较, 吸附平衡压力 0.8 MPa: 80%CH₄+20%CO₂>70%CH₄+30%CO₂>

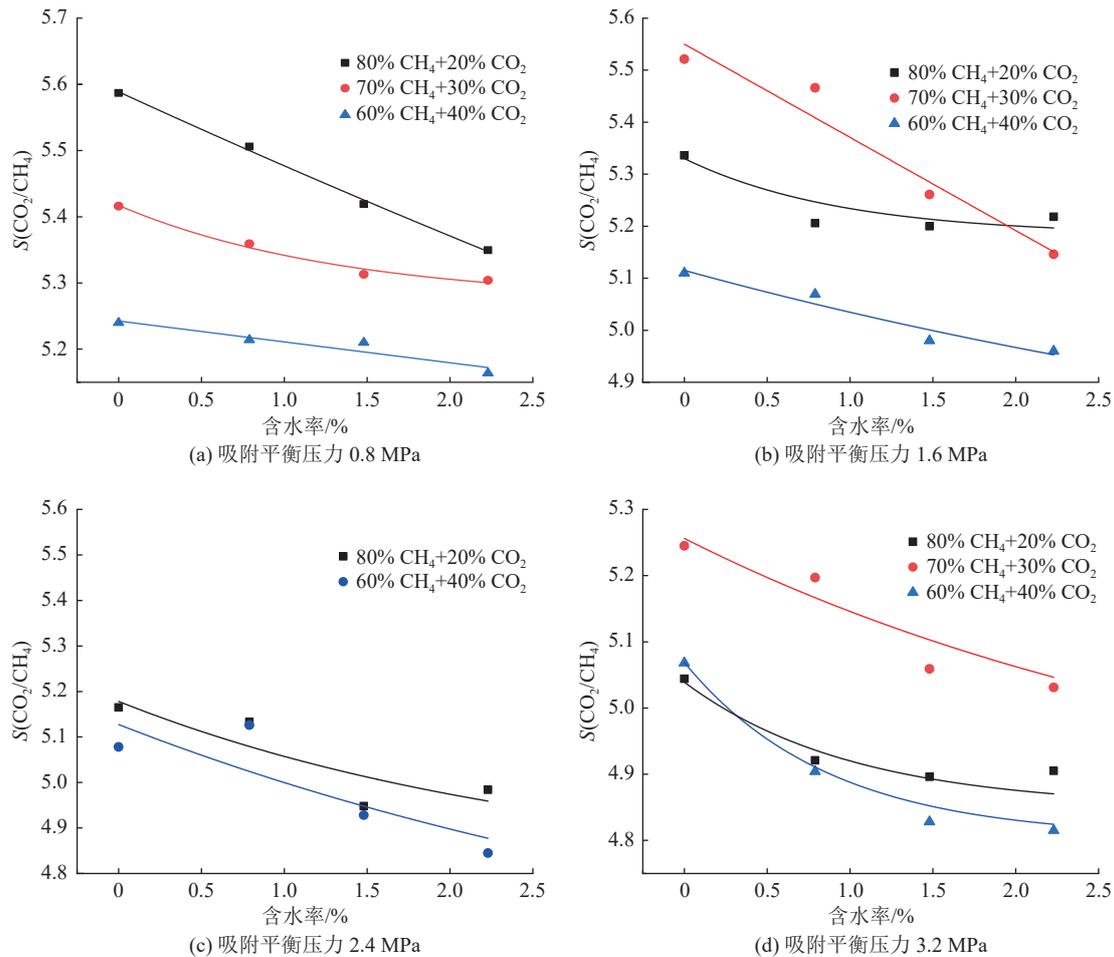


图 11 不同平衡压力下选择系数随含水率的变化关系

Fig.11 The relation of selection coefficient with moisture content under different equilibrium pressure

60%CH₄+20%CO₂; 吸附平衡压力 1.6 MPa, 70%CH₄+30%CO₂>80%CH₄+20%CO₂>60%CH₄+40%CO₂; 吸附平衡压力 2.4 MPa, 70%CH₄+30%CO₂>80%CH₄+20%CO₂>60%CH₄+40%CO₂; 吸附平衡压力 3.2 MPa, 70%CH₄+30%CO₂>60%CH₄+40%CO₂>80%CH₄+20%CO₂。

由此可见,不同气源浓度下,选择系数数值接近没有表现出明显的规律性,说明选择系数与气源浓度无关。相同条件下,选择系数随平衡压力上升而变小,这是因为CO₂的吸附常数 b 值大于CH₄,随着吸附平衡压力的变大,气体分子运动的更加剧烈,动能也会提高,CO₂优先吸附,煤中CO₂优势吸附位减少,导致气体选择系数降低。相同组分混合气体吸附条件下,CO₂/CH₄选择系数均随着试验煤样含水率变大而降低,基本符合负指数函数趋势。分析原因可知:

1)煤分子中包含许多极性官能团,其中主要包括羧基和羟基等含氧官能团。H₂O分子与CO₂分子进入煤体后首先会吸附在这些极性官能团附近,它

们会在煤表面竞争相同的吸附位点,但是CO₂分子与煤的吸附势能要远小于煤与H₂O分子间的吸附势能。H₂O分子会抢夺部分CO₂分子的吸附位导致CO₂/CH₄选择系数下降。

2)煤中具有发达的孔裂隙结构,煤中的空隙可以分为微孔、中孔和大孔3类,其中微孔定义为小于2 nm的孔。CH₄的分子动力学直径是0.46 nm,而CO₂的分子动力学为0.36 nm,因此CO₂可以进入更小的超微孔中进行吸附。当水分进入煤体时,水分子一方面占据吸附位;另一方面,阻塞部分CO₂气体运移的通道,导致CO₂分子无法进入这些超微孔中吸附,从而降低了煤对CO₂的吸附量,导致CO₂/CH₄选择系数下降。

5 结 论

1)含水煤样CH₄和CO₂的等温吸附曲线与干燥煤样相同水分并没有改变CH₄和CO₂等温吸附曲线的基本规律;在同温同压条件下,干燥煤样对2种气体的吸附量最大,随着含水率的提高,吸附量逐渐

降低。

2) 相同条件下, 水分对 CH₄ 的抑制率大于 CO₂ 吸附量抑制率, 说明水分对煤吸附弱吸附性气体的抑制程度更大。

3) 对单组分气体吸附时, 随着含水率的提高, CO₂, CH₄ 二者的吸附常数 a, b 均表现出线性降低的趋势, 对比发现, CO₂ 的吸附常数 a, b 值的下降幅度要大于 CH₄, 水分对 CO₂ 吸附影响要更大。

4) 在相同条件下, 随着压力增加, 总吸附量呈现先快速增加后逐渐趋于平缓的趋势, 符合 Langmuir 方程。CH₄-CO₂ 混合气体在相同压力下, 总吸附量小于纯 CO₂ 吸附量, 大于纯 CH₄ 吸附量。气源中 CO₂ 体积分数越高, 煤样对混合气体的总吸附量越大。拓展 Langmuir 方程可以预测不同含水率煤对 CH₄-CO₂ 混合气体的竞争吸附行为。煤对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附量以及总吸附量均呈非线性下降趋势, 随着含水率的增加, 吸附量先下降后趋于平缓, 与含水率的变化基本符合负指数函数关系。

5) 游离相中的 CO₂ 的体积分数始终低于气源, 而 CH₄ 体积分数始终高于气源。选择系数数值随气源浓度变化没有表现出明显的规律性, 随平衡压力上升而变小; 相同组分混合气体吸附条件下, CO₂/CH₄ 选择系数均随着试验煤样含水率变大而降低。

参考文献(References):

- [1] 黄中伟, 李国富, 杨睿月, 等. 我国煤层气开发技术现状与发展趋势[J]. 煤炭学报, 2022, 47(9): 3212-3238.
HUANG Zhongwei, LI Guofu, YANG Ruiyue, *et al.* Current status and development trend of coalbed methane development technology in China[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(9): 3212-3238.
- [2] 王刚, 杨曙光, 张寿平, 等. 新疆煤矿区瓦斯抽采利用技术现状及展望[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(3): 154-161.
WANG Gang, YANG Shuguang, ZHANG Shouping, *et al.* Current status and prospect of gas extraction and utilization technology in Xinjiang Coal Mining Area[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(3): 154-161.
- [3] 康红普, 冯彦军, 张震, 等. 煤矿井下定向钻孔水力压裂岩层控制技术及应用[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 31-44.
KANG Hongpu, FENG Yanjun, ZHANG Zhen, *et al.* Rock strata control technology and application of hydraulic fracturing by directional drilling in coal mine[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 31-44.
- [4] 徐学锋, 史鹏科, 蒋恒, 等. 煤体松动爆破裂隙区扩展范围及分布规律研究[J]. 煤炭技术, 2023, 42(6): 112-116.
XU Xuefeng, SHI Pengke, JIANG Heng, *et al.* Study on the expansion range and distribution law of loose blasting fracture area in coal[J]. Coal Technology, 2023, 42(6): 112-116.
- [5] 张明杰, 李亚西, 闫江伟, 等. 瓦斯涌出衰减特征法测定水力冲孔抽采影响半径[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(7): 156-162.
ZHANG Mingjie, LI Yaxi, YAN Jiangwei, *et al.* Determination of influence radius of hydraulic punch extraction by gas emission attenuation characteristic method[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(7): 156-162.
- [6] 杨宏民, 冯朝阳, 陈立伟. 煤层注氮模拟试验中的置换-驱替效应及其转化机制分析[J]. 煤炭学报, 2016, 41(9): 2246-2250.
YANG Hongmin, FENG Chaoyang, CHEN Liwei. Displacement-displacement effect and transformation mechanism analysis of nitrogen injection in coal seam simulation experiment[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2016, 41(9): 2246-2250.
- [7] 李树刚, 李泽帆, 刘鹏, 等. 煤对 N₂/CH₄/CO₂ 混合气体竞争吸附特征与机理研究[J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(3): 446-456.
LI Shugang, LI Zefan, LIU Peng, *et al.* Research on the competitive adsorption characteristics and mechanism of coal to N₂/CH₄/CO₂ mixed gas[J]. Journal of Henan University of Technology, 2020, 39(4): 20-26.
- [8] AKASH T. A study on the carbon dioxide injection into coal seam aiming at enhancing coal bed methane(ECBM) recovery[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2020, 10(5): 1965-1981.
- [9] 罗明坤, 李胜, 荣海, 等. CH₄ 与 N₂, CO₂ 间竞争吸附关系的核磁共振试验研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(2): 490-497.
LUO Mingkun, LI Sheng, RONG Hai, *et al.* Experimental study on competitive adsorption relationship between CH₄ and N₂, CO₂ by NMR[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(2): 490-497.
- [10] 吕宝艳, 杨宏民, 吕晓来, 等. 混合气体对煤中 CH₄ 置换效率的影响研究[J]. 河南理工大学学报, 2020, 39(4): 20-26.
LYU Baoyan, YANG Hongmin, LYU Xiaolai, *et al.* Study on effect of gas mixture on CH₄ displacement efficiency in coal [J]. Journal of Henan Polytechnic University, 2019, 39(4): 20-26.
- [11] 江兆龙, 周禹军, 刘伟, 等. 煤对 CO₂, N₂ 和 CH₄ 的吸附速率经验公式与异同性研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2020, 16(9): 83-88.
JIANG Zhaolong, ZHOU Yujun, LIU Wei, *et al.* Experimental study on the adsorption rates of CO₂, N₂ and CH₄ by coal[J]. China Safety Science and Technology, 2020, 16(9): 83-88.
- [12] 韩光, 付志豪, 白刚, 等. CO₂ 注气压力对 CH₄ 驱替特性影响试验研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2022, 18(8): 85-90.
HAN Guang, FU Zhihao, BAI Gang, *et al.* Experimental study on the influence of CO₂ injection pressure on CH₄ displacement characteristics[J]. China Safety Science and Technology, 2022, 18(8): 85-90.
- [13] 王晖, 孙龙. 不同温度条件下煤层气等温吸附试验研究[J]. 山西煤炭, 2018, 38(2): 71-75.
WANG Hui, SUN Long. Experimental study on isothermal adsorption of coalbed methane under different temperature conditions[J]. Shanxi Coal, 2018, 38(2): 71-75.
- [14] 白刚, 姜延航, 周西华, 等. 不同 CO₂ 注入温度置换驱替 CH₄ 特性试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(5): 167-174.

- BAI Gang, JIANG Yanhang, ZHOU Xihua, *et al.* Experimental study on the displacement characteristics of CH₄ at different CO₂ injection temperatures[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(5): 167-174.
- [15] 樊亚庆,王兆丰,陈金生,等.水分对煤中瓦斯的置换作用试验研究[J].*煤矿安全*,2017,48(12):25-27,32.
FAN Yaqing, WANG Zhaofeng, CHEN Jinsheng, *et al.* Experimental study on replacement effect of water to gas in coal[J]. *Safety in coal mines*, 2017, 48(12): 25-27, 32.
- [16] 杨宏民,王兆丰,任子阳.煤中二元气体竞争吸附与置换解吸的差异性及其置换规律[J].*煤炭学报*,2015,40(7):1550-1554.
YANG Hongmin, WANG Zhaofeng, REN Ziyang. Differences between competitive adsorption and replacement desorption of binary gases in coal and its replacement laws[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(7): 1550-1554.
- [17] 陈跃,马卓远,马东民,等.不同宏观煤岩组分润湿性差异及对甲烷吸附解吸的影响[J].*煤炭科学技术*,2021,49(11):47-55.
CHEN Yue, MA Zhuoyuan, MA Dongmin, *et al.* Wettability differences of different macroscopic coal rock components and their effects on methane adsorption and desorption[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(11): 47-55.
- [18] CHEN M, CHENG Y, LI H, *et al.* Impact of inherent moisture on the methane adsorption characteristics of coals with various degrees of metamorphism[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 55: 312-320.
- [19] DAY S, SAKUROVS R, WEIR S. Supercritical gas sorption on moist coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 74(3): 203-214.
- [20] GENSTERBLUM Y, MERKEL A, BUSCH A, *et al.* High-pressure CH₄ and CO₂ sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 118: 45-57.
- [21] NIE B, LIU X, YUAN S, *et al.* Sorption characteristics of methane among various rank coals: impact of moisture[J]. *Adsorption*, 2016, 22(3): 315-325.
- [22] 肖知国.煤层注水抑制瓦斯解吸效应试验研究与应用[D].焦作:河南理工大学,2010.
XIAO Zhiguo. Experimental study and application of water injection in coal seam to inhibit gas desorption[D]. Jiaozuo: Henan University of Technology, 2010.
- [23] 郭红玉,苏现波.煤层注水抑制瓦斯涌出机理研究[J].*煤炭学报*,2010,35,(6):928-931.
GUO Hongyu, SU Xianbo. Study on the mechanism of water injection in coal seam to inhibit gas emission[J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35, (6): 928-931.
- [24] 李晓华,王兆丰,李青松,等.水分对新景矿3号煤层瓦斯解吸规律的影响[J].*煤炭科学技术*,2011,39(5):47-50.
LI Xiaohua, WANG Zhaofeng, LI Qingsong, *et al.* Influence of water on the law of gas desorption in No. 3 coal seam of Xinjing Mine[J]. *Coal Science and Technology*, 2011, 39(5): 47-50.
- [25] 吴家浩,王兆丰,苏伟伟,等.自吸水分对煤中瓦斯解吸的综合影响[J].*煤田地质与勘探*,2017,45(1):35-40.
WU Jiahao, WANG Zhaofeng, SU Weiwei, *et al.* Comprehensive influence of self-absorbed water on gas desorption in coal[J]. *Coal Geology and Exploration*, 2017, 45(1): 35-40.
- [26] 王兆丰,苏伟伟,陈向军,等.含瓦斯煤自然吸水渗吸试验研究及机理探析[J].*煤炭科学技术*,2015,43(8):72-76.
WANG Zhaofeng, SU Weiwei, CHEN Xiangjun, *et al.* Experimental study on natural water absorption and imbibition of coal containing gas and its mechanism analysis[J]. *Coal Science and Technology*, 2015, 43(8): 72-76.
- [27] 陈向军.外加水分对煤的瓦斯解吸动力学特性影响研究[D].徐州:中国矿业大学,2013.
CHEN Xiangjun. Influence of added water on the kinetic characteristics of coal gas desorption[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.
- [28] 高建良,李沙沙,杨明,等.水分对无烟煤瓦斯吸附影响的低场核磁试验研究[J].*安全与环境学报*,2018,18(1):151-155.
GAO Jianliang, LI Shasha, YANG Ming, *et al.* Low field NMR experimental study on the effect of water on anthracite gas adsorption[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(1): 151-155.