

文章编号: 1001-1986(2020)03-0086-07

远红外作用下不同含水率煤体吸附/解吸能量变化规律

马 凯^{1,2}, 马钱钱^{1,2}, 史永涛^{1,2}

(1. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037;
2. 瓦斯灾害监控与应急技术国家重点实验室, 重庆 400037)

摘要: 煤体对气体进行吸附/解吸过程的本质是气体分子和煤基质表面分子或原子相互作用的过程, 而发生相互作用的本质是能量变化, 为了深入研究远红外作用下煤层气吸附/解吸过程及能量变化规律, 利用自主研制装置进行远红外作用下不同含水率煤样对 CO₂ 的吸附/解吸实验, 然后利用远红外热辐射原理所得的吸附/解吸能量公式对实验结果进行计算, 得到不同含水率煤体吸附/解吸过程能量变化规律。结果表明: 在远红外作用下, 解吸率虽然随含水率增大呈下降趋势, 但是下降幅度明显减小, 远红外作用可以降低水分对煤层气吸附/解吸能力的影响; 远红外作用下不同含水率煤体对气体吸附/解吸过程是一个物理变化, 从能量角度可以解释该过程, 其变化规律与等温吸附/解吸过程相吻合。研究结果丰富了煤层气增产技术理论。



移动阅读

关 键 词: 吸附/解吸; 含水率; 远红外; 功率; 能量变化; 吸附势; 解吸率

中图分类号: TD712 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-1986.2020.03.013

Change law of adsorption/desorption energy of coal with different water content under the action of far infrared

MA Kai^{1,2}, MA Qianqian^{1,2}, SHI Yongtao^{1,2}

(1. Chongqing Research Institute Co. Ltd., China Coal Technology and Engineering Group Corp., Chongqing 400037, China; 2. National Key Laboratory of Gas Disaster Detecting, Preventing and Emergency Controlling, Chongqing 400037, China)

Abstract: The essence of coal gas adsorption/desorption process is the process of interaction between gas molecules and molecules or atoms on the surface of the coal matrix, and the nature of the interaction is energy change. In order to deeply study the coalbed gas adsorption/desorption rules and energy change rules under the action of far infrared, the self-developed device was used to perform CO₂ adsorption/desorption experiments on coal samples with different water contents under the action of far infrared. Then, the experimental results are calculated using the adsorption/desorption energy change model obtained from the principle of far-infrared thermal radiation, and the energy change rules of the coal adsorption/desorption processes with different water contents are obtained. The results show that after the far-infrared action, the desorption rate decreases with the increase of the water content, but the decline is significantly reduced. The far-infrared action can reduce the effect of moisture on the coalbed gas adsorption/desorption capacity. The gas adsorption/desorption process of coal with different water contents under the action of far-infrared is a physical change, which can be explained from the point of view of energy, and its change law is consistent with the isothermal adsorption/desorption process. The research results enrich the theory of stimulation technology for coalbed methane development.

Keywords: adsorption/desorption; moisture content; far infrared; power; energy change; adsorption potential; desorption rate

我国是煤层气资源较为丰富的国家之一^[1-2], 但

由于地质构造复杂, 气体压力、含气饱和度较低,

收稿日期: 2019-12-08; 修回日期: 2020-02-14

基金项目: 国家科技重大专项任务(2016ZX05043-005-003)

Foundation item: National Science and Technology Major Project(2016ZX05043-005-003)

第一作者简介: 马凯, 1992年生, 男, 甘肃天水人, 硕士, 工程师, 从事煤层气开发相关研究. E-mail: makai0810@163.com

引用格式: 马凯, 马钱钱, 史永涛. 远红外作用下不同含水率煤体吸附/解吸能量变化规律[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(3): 86-92.

MAKai, MA Qianqian, SHI Yongtao. Change law of adsorption/desorption energy of coal with different water content under the action of far infrared[J]. Coal Geology & Exploration, 2020, 48(3): 86-92.

储层渗透性差,使得煤层气解吸和运移非常困难^[3-6]。因此,进行煤层气吸附/解吸规律及其影响因素的研究是改善我国煤层气开采效果的一项重要工作,广大学者在该领域进行了大量研究^[7-10]。温度是煤层气吸附/解吸的重要影响因素,储层温度升高,饱和吸附量减小;而解吸过程滞后于吸附作用的原因主要受非物理吸附常数影响^[3-4]。利用Weibull函数来表征煤层气的解吸过程有利于指导煤层气排采实践^[5]。另外,祝捷等^[11]开展了关于煤吸附/解吸CO₂变形特征的实验研究;刘珊珊等^[12]学者进行了等温吸附过程中不同煤体结构煤能量变化规律的研究;张庆贺等^[13]研究认为,吸附性气体对构造煤可能产生损伤效应。前人的研究主要集中于不同温度、压力条件下煤层气的吸附/解吸及其渗透运移规律。将煤吸附/解吸规律应用于煤层气开采新技术的研究较少,且在理论上通过提高储层温度来促进解吸过程是可行的,但工程应用少见,实践中应该受到重视^[3]。结

合我国现阶段煤层气开采效率低、产量低等问题,引入了远红外提高煤层气采收率的新方法^[14-15],远红外作用是整体加热,具有升温迅速、能量衰减慢、传播距离远的优势,但目前研究较少,尤其是在煤层气吸附/解吸方面鲜见报道。

煤吸附/解吸煤层气的热力学本质是能量变化,基于前人的研究认识,笔者利用自主设计研发的远红外作用下煤体吸附/解吸实验装置开展实验,研究不同含水率煤体吸附/解吸过程能量变化规律,以期丰富煤层气增产技术理论。

1 远红外等温吸附/解吸实验

1.1 实验装置

实验装置为自主设计研发,可用于远红外作用下煤层气等温吸附/解吸实验,该装置的允许红外功率为0~100 W,允许实验压力为0~20 MPa。实验装置示意如图1所示。

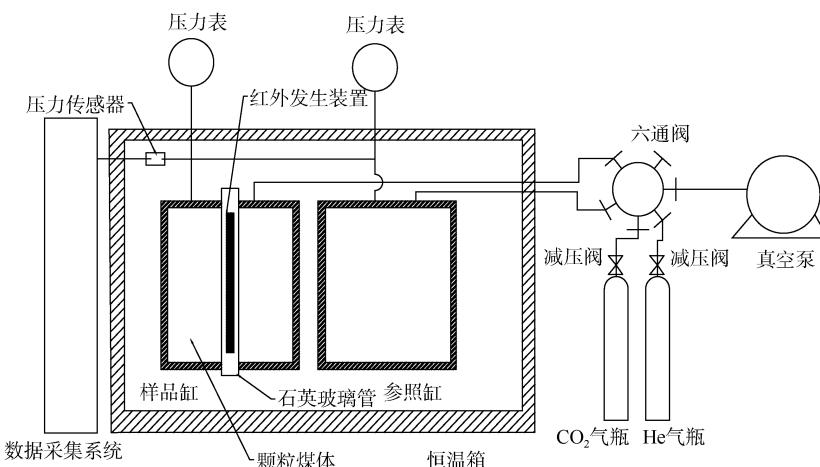


图1 远红外作用等温吸附/解吸仿真实验仪

Fig.1 Simulation experimental device of coalbed methane isothermal adsorption/desorption under the action of infrared

1.2 样品及实验方法

煤样取自阜新平安矿。样品采集后,破碎并筛选粒度为60~80目(0.25~0.18 mm)的样品,用密封袋封装备用。实验前取一定量上述原煤试样,用蒸馏水预湿后放入恒温干燥箱中,在恒温干燥箱中同时放入一定体积的硫酸钾过饱和溶液,为样品营造不同环境的相对湿度,一定时间后取出样品,称重并计算含水率。利用高纯度氮气(体积分数为99.99%)测定样品罐中自由空间体积。

吸附/解吸气体选取高纯度的CO₂气体(体积分数为99.99%)。远红外是一种新型的作用方式,将其应用于煤层气开采技术上存在一些不可控因素,且甲烷属于危险气体,故将首次实验对象确定为CO₂,且CO₂和CH₄从物理化学特性及吸附性方面

具有共性^[16-19]。甲烷及不同比例混合气体实验是下一步的研究方向。

为了确保实验过程中煤体不会因远红外功率过高而发生自燃现象,并且煤体含水率普遍为10%以下,所以实验样品功率和含水率设置见表1。样品工业分析及元素分析结果见表2。

表1 实验条件
Table 1 Experimental condition

| 远红外 功率/W | 样品含水率 $\omega/\%$ | | | |
|-------------|-------------------|------|------|------|
| | 15 | 20 | 25 | 30 |
| 15 | 0 | 2.31 | 3.73 | 4.92 |
| 20 | 0 | 2.28 | 3.69 | 4.86 |
| 25 | 0 | 2.41 | 3.64 | 4.89 |
| 30 | 0 | 2.58 | 3.76 | 4.79 |

表 2 样品工业分析及元素分析
Table 2 Proximate analysis and ultimate analysis of samples

| 工业分析 $\omega/\%$ | | | | 元素分析 $\omega/\%$ | | | | |
|------------------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|------|------|-------|------|
| M _{ad} | A _{ad} | V _{daf} | FC _{daf} | C | H | S | O | N |
| 5.84 | 29.76 | 25.34 | 39.05 | 80.29 | 5.96 | 0.76 | 11.87 | 1.12 |

远红外作用下实验样品对气体吸附/解吸量的测定方法参考GB/T 19560—2008《煤的高压等温吸附试验方法》。具体方法：参照缸中充满一定量的待吸附气体，利用压缩因子状态方程，求得初始时总的气体量 n_0 ；打开平衡阀，待实验样品充分吸附并达到平衡后，利用压缩因子气态方程求得剩余气体量 n_1 ，吸附量 $n=n_0-n_1$ ；解吸过程含气量计算原理与吸附量计算原理相同。

2 红外作用下吸附/解吸能量计算

2.1 媒体吸附表面自由能

媒体产生表面自由能是由于孔隙表面碳原子两侧受力不平衡，碳原子在不平衡力的作用下产生向媒体表面活动的引力趋势，在该引力趋势下所产生的势能即为表面自由能。根据媒体对气体吸附过程中表面自由能^[9]的计算方法可得式(1)：

$$\Delta\gamma = \frac{V_L R (265.021 7 + 3.569 08 P_{IP})}{V_0 S} \ln(1 + p/p_L) \quad (1)$$

式中： $\Delta\gamma$ 为媒体表面自由能变化量，J/m²； V_L 为 Langmuir 体积，g/cm³； p 、 p_L 分别为实验压力和 Langmuir 压力，MPa； R 为普适气体常数，8.314 5 J/(mol·K)； V_0 为标准状况下气体摩尔体积，22.4 L/mol； S 为煤比表面积，m²/g； P_{IP} 为远红外功率，W， $P_{IP} > 3$ W。

对式(1)中压力 p 进行微分，得到各压力点处表面自由能变化量 $\Delta\gamma_p$ ，其关系式为：

$$\Delta\gamma_p = \frac{V_L R (265.021 7 + 3.569 08 P_{IP}) p_L}{V_0 S (p_L + p)} \quad (2)$$

2.2 媒体等量吸附热

根据 Clausius-Clapeyron 方程^[12]可得吸附热与远红外功率及压力的关系如下：

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{d(265.021 7 + 3.569 08 P_{IP})} = \frac{q_{st}}{R (265.021 7 + 3.569 08 P_{IP})^2} \quad (3)$$

式中： q_{st} 表示等量吸附热，J/mol。

式(3)通过变形可得式(4)。

$$\ln p = -\frac{q_{st}}{R (265.021 7 + 3.569 08 P_{IP})} + c \quad (4)$$

3 红外作用下吸附/解吸能量计算结果分析

远红外作用下，不同含水率样品吸附/解吸状态自由能总降低值变化规律分别如图 2 和图 3 所示。

表面自由能总降低值表征远红外作用下媒体吸附/解吸能力及煤基质对气体分子吸附活性。从图 2 和图 3 可以看出：吸附与解吸过程中样品表面自由能总降低值变化规律基本一致，媒体表面自由能总降低值与压力呈正相关，与远红外功率和含水率呈负相关。增加压力能够增强媒体吸附能力，但随着压力持续增大，吸附趋于饱和，吸附增量呈非线性递减。而远红外功率的增大能够促进气体发生解吸。以图 3 为例，压力为 4 MPa，含水率均为 0 时，远红外功率分别为 15、20、25、30 W 时，解吸过程自由能总降低值分别为 4.19、3.82、3.43、2.76 J/m²，与功率为 15 W 相比，自由能总降低值分别降低了 8.83%、18.14%、34.13%；该结果与等温吸附实验结果是一致的。

远红外作用下，不同含水率样品吸附/解吸过程各压力点自由能变化规律分别如图 4 和图 5 所示。各压力点媒体表面自由能降低值，表征远红外作用下媒体吸附/解吸过程的快慢和难易程度。从图 4 和图 5 可以看出：吸附/解吸过程中各压力点表面自由能降低值变化规律相同，媒体表面自由能降低值与远红外功率、压力及含水率变化均呈负相关；说明随着远红外功率、媒体含水率以及压力的增大，吸附过程越来越缓慢，越不利于媒体对气体吸附，而更有利解吸的进行。该结果同样符合等温吸附/解吸变化规律。

远红外作用下，随着远红外辐射功率增大，媒体对气体吸附能力减弱，解吸能力增强，有利于促进气体解吸。以图 5 为例，当压力为 4 MPa，样品含水率分别为 2.31%、2.28%、2.41%、2.58% 时，远红外功率分别为 15、20、25、30 W，解吸过程媒体表面自由能降低值分别为 1.60、1.54、1.52、0.96 J/m²，与功率为 15 W 时相比，表面自由能分别降低了 3.75%、5.00%、40.00%。

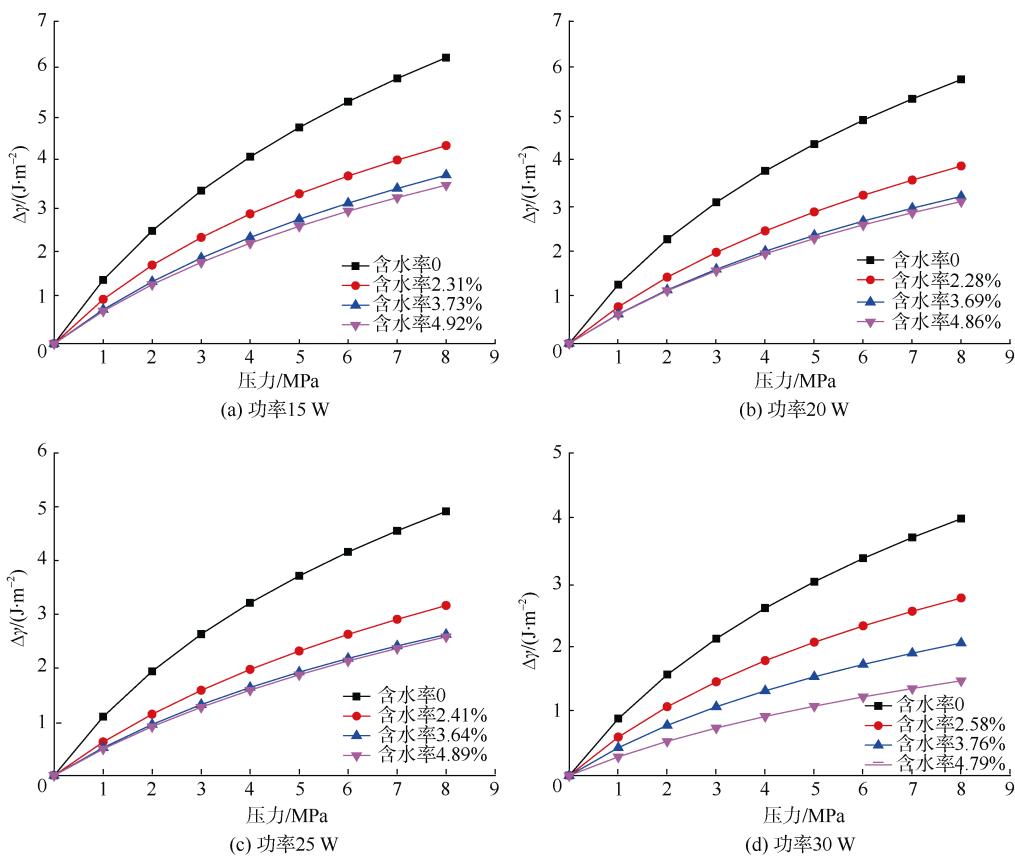


图 2 远红外作用下不同含水率样品吸附过程总自由能变化曲线

Fig.2 Variation of the total free energy of adsorption state of samples with different water content under the action of far infrared

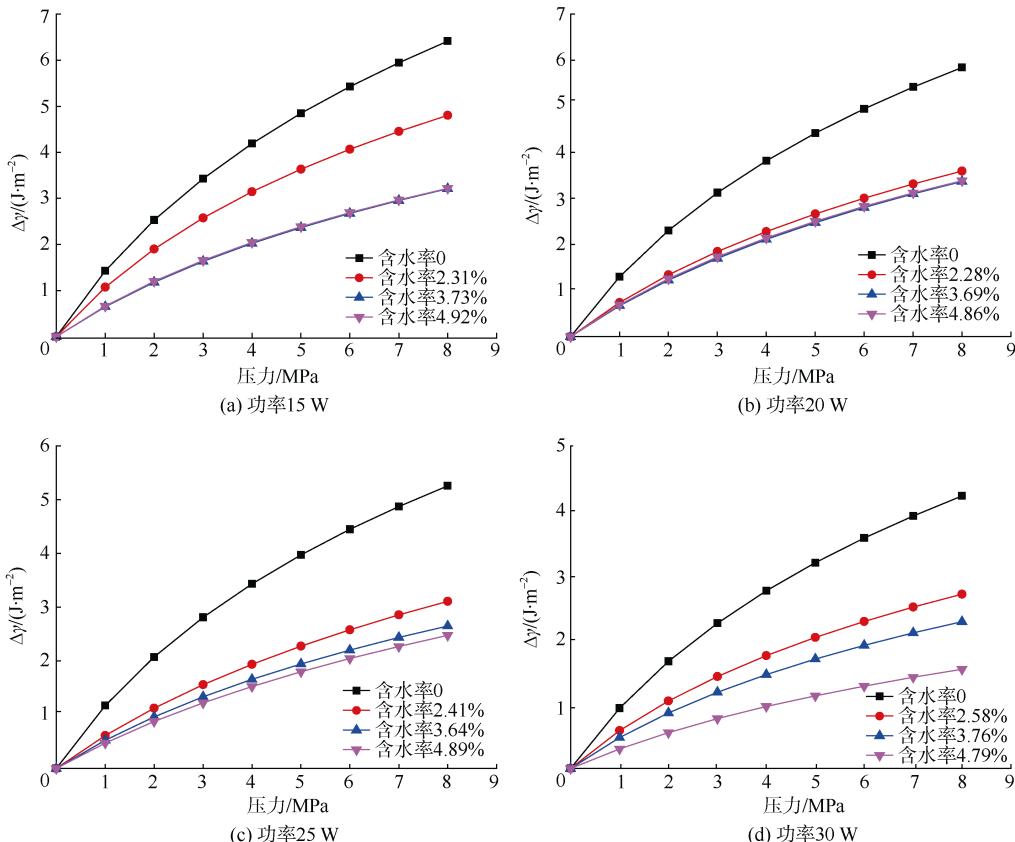


图 3 远红外作用下不同含水率样品解吸过程总自由能变化曲线

Fig.3 Variation of the total free energy of desorption state of samples with different water content under the action of far infrared

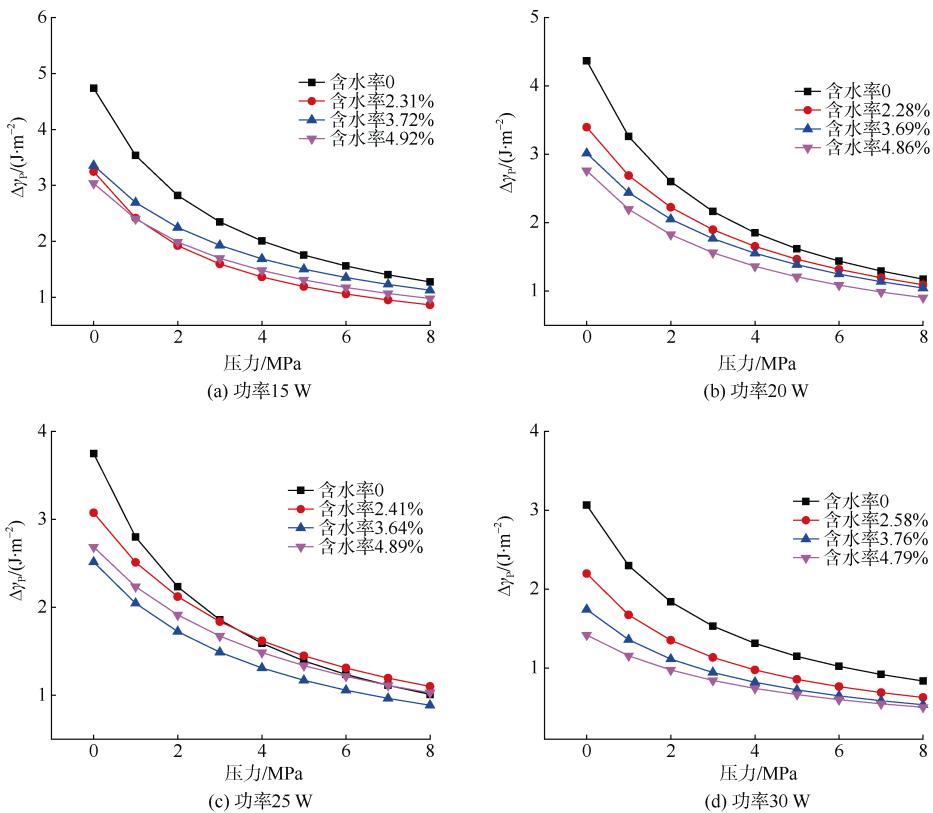


图 4 远红外作用下不同含水率样品吸附过程各压力点自由能降低曲线

Fig.4 Decrease of the free energy of samples with different water content during adsorption at different pressure points under the action of far infrared decreased

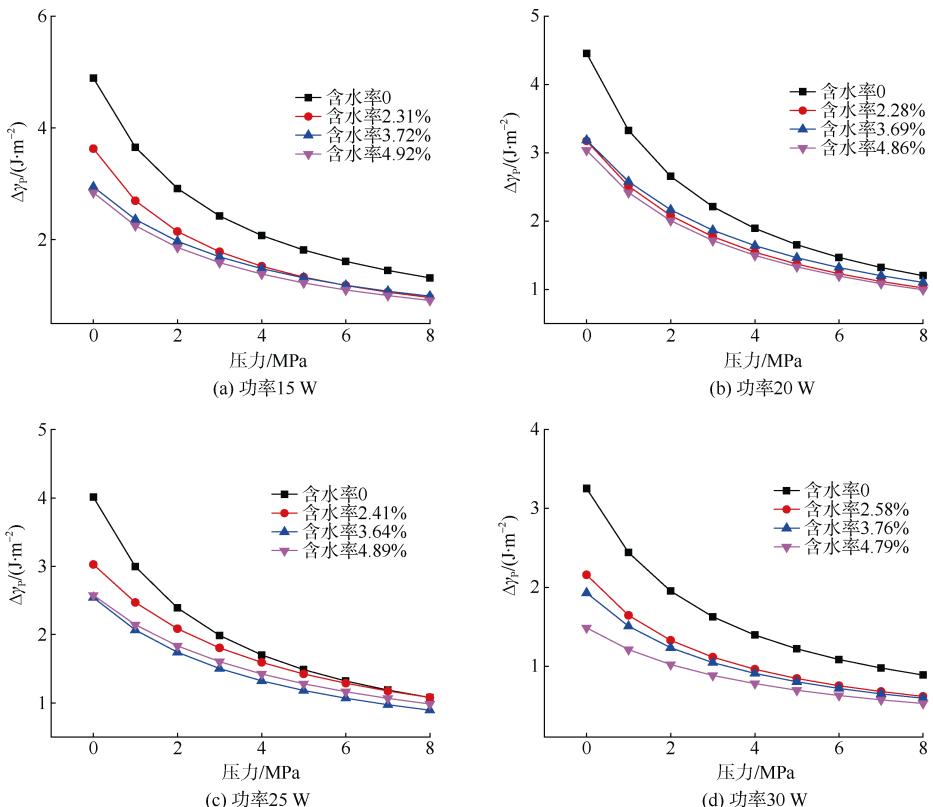


图 5 远红外作用下不同含水率样品解吸过程各压力点自由能变化曲线

Fig.5 Variation of the free energy of samples with different water content during desorption at different pressure points under the action of far infrared decreased

分别计算不同吸附量下对应的吸附/解吸过程的等量吸附热(表3), 从表3中可以看出, 等量吸附热与吸附量之间呈正相关关系, 说明升压过程中, 气体吸附过程是一个持续放热的过程, 该过程中吸附的分子数越多, 释放的热量就越大, 降压解吸则反之。由表3可知, 在吸附/解吸过程中, 等量吸附热最大为14.07 kJ/mol^[20], 而化学吸附热一般为84~417 kJ/mol, 由此可知, 吸附/解吸过程是物理过程。解吸过程中等量吸附热略大于吸附过程, 说明在降压解吸过程中并不能完全解吸所有气体, 仍有部分气体留置在煤孔隙中或基质表面。

表3 等量吸附热计算结果

Table 3 Calculation result of equivalent adsorption heat

| 吸附量/(m ³ ·t ⁻¹) | 等量吸附热/(kJ·mol ⁻¹) | |
|--|-------------------------------|--------|
| | 吸附过程 | 解吸过程 |
| 4 | 11.568 | 14.056 |
| 8 | 11.602 | 14.060 |
| 12 | 11.635 | 14.063 |
| 16 | 11.668 | 14.067 |
| 20 | 11.701 | 14.070 |

4 结论

a. 远红外作用下不同含水率煤体对气体吸附/解吸的快慢、能力与煤体表面自由能总降低值及各压力点自由能降低值相关。相同含水率煤体, 自由能总降低值与各压力点自由能降低值越大, 越易被吸附, 吸附效率越高。

b. 煤层气解吸率随含水率的增大而减小, 但在远红外作用后, 解吸率虽然随含水率增大呈下降趋势, 但是下降幅度明显减小, 因此, 通过远红外作用可以降低水分对煤层气吸附/解吸能力的影响。其原因是远红外作用对煤体内部孔隙具有一定扩孔效果, 且远红外促使煤基质表面分子振动, 使煤基质表面自由能发生改变, 促进气体发生解吸。

c. 远红外作用下, 不同含水率煤体对气体吸附/解吸过程是一个物理过程, 以吸附理论为基础, 进一步可得到吸附特性曲线及其表达式, 从而可计算得到不同功率远红外作用下煤中气体吸附量。

d. 通过远红外作用下煤体吸附/解吸实验证明, 远红外作用有助于提高气体解吸效率, 可以为新形势下关于环保高效的煤层气开采新技术研究提供参考。后续需结合现场实际进行煤层气开发的进一步探索和攻关。

请听作者语音介绍创新技术成果
等信息, 欢迎与作者进行交流



参考文献(References)

OSID 码

- [1] 张新民, 赵靖舟, 张培河, 等. 中国煤层气技术可采资源潜力[J]. 煤田地质与勘探, 2007, 35(4): 23~26.
ZHANG Xinmin, ZHAO Jingzhou, ZHANG Peihe, et al. China coalbed gas technically recoverable resource potential[J]. Coal Geology & Exploration, 2007, 35(4): 23~26.
- [2] 张群, 冯三利, 杨锡禄. 试论我国煤层气的基本储层特点及开发策略[J]. 煤炭学报, 2001, 26(3): 230~235.
ZHANG Qun, FENG Sanli, YANG Xilu. Basic reservoir characteristics and development strategy of coalbed methane resource in China[J]. Journal of China Coal Society, 2001, 26(3): 230~235.
- [3] 马东民, 张遂安, 王鹏刚, 等. 煤层气解吸的温度效应[J]. 煤田地质与勘探, 2011, 39(1): 20~23.
MA Dongmin, ZHANG Sui'an, WANG Penggang, et al. Mechanism of coalbed methane desorption at different temperatures[J]. Coal Geology & Exploration, 2011, 39(1): 20~23.
- [4] 杨新乐, 张永利, 李成全, 等. 考虑温度影响下煤层气解吸渗流规律试验研究[J]. 岩土工程学报, 2008, 30(12): 1811~1814.
YANG Xinle, ZHANG Yongli, LI Chengquan, et al. Experimental study on desorption and seepage rules of coal-bed gas considering temperature conditions[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2008, 30(12): 1811~1814.
- [5] 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.
- [6] 郭晓阳, 邓存宝, 凡永鹏, 等. 煤层多分支水平井叶脉仿生瓦斯抽采实验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2019, 38(12): 2418~2427.
GUO Xiaoyang, DENG Cunbao, FAN Yongpeng, et al. Experimental study on leaf vein bionic gas drainage of multi-branch horizontal wells in coal seams[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2019, 38(12): 2418~2427.
- [7] 刘超, 冯国瑞, 曾凡桂. 沁水盆地南部潘庄区块废弃矿井煤层气地球化学特征及成因[J]. 煤田地质与勘探, 2019, 47(6): 67~72.
LIU Chao, FENG Guorui, ZENG Fangui. Origin and geochemical characteristics of coal bed methane in abandoned coal mines, Panzhuang block, southern Qinshui basin[J]. Coal Geology & Exploration, 2019, 47(6): 67~72.
- [8] 张永利, 尚文龙, 马玉林, 等. 微波作用下煤层渗透性变化规律实验研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2018, 14(8): 48~53.
ZHANG Yongli, SHANG Wenlong, MA Yulin, et al. Experimental study on variation laws of coal seam permeability under

- microwave[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2018, 14(8): 48–53.
- [9] 徐兵祥, 李相方, 胡小虎, 等. 煤层气典型曲线产能预测方法[J]. 中国矿业大学学报, 2011, 40(5): 743–747.
XU Bingxiang, LI Xiangfang, HU Xiaohu, et al. Type curves for production prediction of coalbed methane wells[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2011, 40(5): 743–747.
- [10] 张永利, 马凯, 马玉林. 红外作用下煤对 CO₂ 吸附/解吸能量变化规律[J]. 非金属矿, 2018, 41(5): 83–85.
ZHANG Yongli, MA Kai, MA Yulin. Change law of coal adsorption/desorption energy for CO₂ under infrared radiation[J]. Non-Metallic Mines, 2018, 41(5): 83–85.
- [11] 祝捷, 张敏, 姜耀东, 等. 煤吸附解吸 CO₂ 变形特征的试验研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(5): 1081–1086.
ZHU Jie, ZHANG Min, JIANG Yaodong, et al. Experimental study of coal strain induced by carbon dioxide adsorption/desorption[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(5): 1081–1086.
- [12] 刘珊珊, 孟召平. 等温吸附过程中不同煤体结构煤能量变化规律[J]. 煤炭学报, 2015, 40(6): 1422–1427.
LIU Shanshan, MENG Zhaoping. Study on energy variation of different coal-body structure coals in the process of isothermal adsorption[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(6): 1422–1427.
- [13] 张庆贺, 杨科, 袁亮, 等. 吸附性气体对构造煤的损伤效应试验研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2019, 36(5): 995–1001.
ZHANG Qinghe, YANG Ke, YUAN Liang, et al. Experimental study on damage effect of adsorbed gas on structural coal[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2019, 36(5): 995–1001.
- [14] 许春花, 赵冠军, 龙胜祥, 等. 提高煤层气采收率新技术分析[J]. 中国石油勘探, 2010, 15(3): 51–54.
XU Chunhua, ZHAO Guanjun, LONG Shengxiang, et al. Analysis on new technologies to improve coalbed methane recovery[J]. China Petroleum Exploration, 2010, 15(3): 51–54.
- [15] 许世佩. 红外快速加热与反应分级调控煤热解制油气研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2019.
XU Shipei. Coal pyrolysis for oil and gas with infrared quick heating and staged reaction control[D]. Beijing: Institute Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [16] 马东民, 李来新, 李小平, 等. 大佛寺井田 4 号煤 CH₄ 与 CO₂ 吸附解吸实验比较[J]. 煤炭学报, 2014, 39(9): 1938–1944.
MA Dongmin, LI Laixin, LI Xiaoping, et al. Contrastive experiment of adsorption-desorption between CH₄ and CO₂ in coal seam 4 of Dafosi coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(9): 1938–1944.
- [17] 苏现波, 陈润, 林晓英, 等. 煤解吸二氧化碳和甲烷的特性曲线及其应用[J]. 天然气工业, 2008, 28(7): 17–19.
SU Xianbo, CHEN Run, LIN Xiaoying, et al. Desorption characteristic curves of carbon dioxide and methane in coal and their application[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(7): 17–19.
- [18] 马东民, 张遂安, 蔺亚兵. 煤的等温吸附-解吸实验及其精确拟合[J]. 煤炭学报, 2011, 36(3): 477–480.
MA Dongmin, ZHANG Sui'an, LIN Yabing. Isothermal adsorption and desorption experiment of coal and experimental results accuracy fitting[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(3): 477–480.
- [19] 李沛, 马东民, 张辉, 等. 高、低阶煤润湿性对甲烷吸附/解吸的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2016, 44(5): 80–85.
LI Pei, MA Dongmin, ZHANG Hui, et al. Influence of high and low rank coal wettability and methane adsorption/desorption characteristics[J]. Coal Geology & Exploration, 2016, 44(5): 80–85.
- [20] 李芬容. CO₂/CH₄ 在微波活性炭上的吸附分离研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
LI Fenrong. Study of adsorption separation of CO₂/CH₄ on micro-waved activated carbon[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.

(责任编辑 范章群)