



煤炭科学技术 COAL SCIENCE AND TECHNOLOGY

煤炭科学技术

水分对煤层气吸附/解吸微观作用研究进展

郑超 马东民 陈跃 倪雨松 马卓远 王丽雅 王馨

引用本文:

郑超, 马东民, 陈跃, 等. 水分对煤层气吸附/解吸微观作用研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(2): 256–268.

ZHENG Chao, MA Dongmin, CHEN Yue. Research progress micro effect of water on coalbed methane adsorption/desorption[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(2): 256–268.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1537>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

含水率对不同宏观煤岩类型甲烷吸附/解吸特征的影响

Effect of water content on adsorption/desorption of methane of different macroscopic lithotypes

煤炭科学技术. 2020, 48(8): 97–105 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/e9900ffc-fd08-44bb-b465-29b8eab34aab>

煤层气成藏机理及形成地质条件研究进展

Research progress on accumulation mechanism and formation geological conditions of coalbed methane

煤炭科学技术. 2020, 48(10) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/3f8d8b12-ed9d-47ee-a86d-590c6ffae262>

超声波激励下煤层气解吸扩散特性的研究

Study on desorption and diffusion characteristics of coalbed methane under ultrasonic excitation

煤炭科学技术. 2020, 48(3) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/4b0f87cd-dd92-473f-9fd8-088027a0ea84>

注热强化煤层气抽采的试验研究及工业应用

Experimental research and industrial application of heat injection-enhanced coalbed methane extraction

煤炭科学技术. 2022, 50(12): 194–205 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.mcq22-1407>

不同宏观煤岩组分润湿性差异及对甲烷吸附解吸的影响

Effects of wettability differences of different macroscopic composition of coal on methane adsorption and desorption

煤炭科学技术. 2021, 49(11): 47–55 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/9024de11-f8d8-4075-9187-f0927dfb5943>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

郑超, 马东民, 陈跃, 等. 水分对煤层气吸附/解吸微观作用研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(2): 256-268.
ZHENG Chao, MA Dongmin, CHEN Yue, *et al.* Research progress micro effect of water on coalbed methane adsorption/desorption[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(2): 256-268.

水分对煤层气吸附/解吸微观作用研究进展

郑超^{1,2}, 马东民^{2,3}, 陈跃², 佘雨松², 马卓远², 王丽雅², 王馨²

(1. 陇东学院 能源工程学院, 甘肃 庆阳 745000; 2. 西安科技大学 地质与环境学院, 陕西 西安 710054;

3. 煤与煤层气共采国家重点实验室, 山西 晋城 048012)

摘要: 水分是制约煤层气吸附/解吸的关键因素之一, 受煤储层多元孔隙结构和煤岩组分润湿性差异影响, 煤-水-甲烷界面作用导致煤层气产出过程中 CH₄ 与 H₂O 相互激励、相互制约。立足于水分对煤层气吸附/解吸作用的研究进展与前沿认识, 从煤储层水分赋存状态、煤-水界面微观作用和水对甲烷吸附/解吸影响 3 个方面重点分析了水分与煤层气吸附/解吸微观效应之间的内在关系。研究认为煤储层孔隙结构及水分赋存状态复杂。以煤-水界面作用及孔隙结构特征为依据将煤储层水划分为结合水、束缚水和自由水 3 种主要类型, 不同类型水分对甲烷吸附的抑制作用机制存在差异、且对低阶煤的影响程度严重。水分相态变化成为影响甲烷解吸-运移的核心, 水蒸汽分子通过竞争吸附置换吸附态甲烷, 液态水在润湿性和毛细管力作用下水锁堵孔、抑制气-水运移。在地面煤层气钻采过程中水分的作用机理随储层温度-压力环境动态变化而变化。针对水分对甲烷解吸作用机理不清、影响界限不明的现状, 由此提出了量化储层水分含量及分布特征, 增强甲烷解吸与气-水运移, 完善甲烷吸附/解吸理论与模型, 强化水分激励、促进煤层气增产 4 方面的科学问题及发展方向, 进一步深化煤-水界面微观作用在煤层气解吸运移过程中的机理, 促进煤层气持续稳定高效开发。

关键词: 煤层气; 煤-水界面; 润湿体系; 吸附/解吸; 气-水运移

中图分类号: P624.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)02-0256-13

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

ZHENG Chao^{1,2}, MA Dongmin^{2,3}, CHEN Yue², JI Yusong², MA Zhuoyuan², WANG Liya², WANG Xin²

(1. School of Energy Engineering, Longdong University, Qingyang 745000, China; 2. School of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. State Key Laboratory of Coal and Coalbed Methane Co-Mining Technology, Jincheng 048012, China)

Abstract: Water (moisture) is the key factor restricting the adsorption / desorption of coalbed methane (CBM). Influenced by the multi-pore structure of coal reservoir and the wetting difference of coal compositions, the coal-water-methane interface interaction result in the mutual excitation and restriction between CH₄ and H₂O in the process of CBM production. By comprehensively combing the research progress and frontier understanding of the adsorption/desorption effect of water on CBM, the internal relationship between water and the micro effect of CBM adsorption / desorption were analyzed from three aspects: the water occurrence state of coal reservoir, the micro action mechanism of coal-water interface and the influence of water on methane adsorption / desorption. The research showed that the pore structure and water occurrence state of coal reservoir are complicated. Based on the interface between coal and water and pore structure characteristics, coal reservoir water can be divided into three main types: bound water, irreducible water and free water. The inhibition mechanism of methane adsorption by different types of water is different, and the degree of influence on low-rank coal is serious. Water phase change has become the core affecting methane desorption-transport. Water vapor molecules replace adsorbed methane through competitive adsorption. Liquid water blocks pores and inhibits gas-water transport under the action of wettability and capillary force. In the process of surface CBM drilling and production, the action mechanism of water changes with the dynamic changes of reservoir temperature-pres-

收稿日期: 2022-09-22

责任编辑: 黄小雨

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-1537

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41902175); 山西省科技重大专项资助项目 (20201101002)

作者简介: 郑超(1987—), 男, 甘肃庆阳人, 讲师, 博士研究生。E-mail: zhengc0624@126.com

通讯作者: 马东民(1967—), 男, 陕西合阳人, 教授, 博士。E-mail: mdm6757@126.com

sure environment. Aiming at the status quo of unclear desorption mechanism and influence boundary of water on methane. Therefore, it was proposed to quantify the water content and distribution characteristics of the reservoir, enhance methane desorption and gas-water transport, improve the theory and model of methane adsorption / desorption, strengthen the theory and technology of water incentive and promote the increase of CBM production, further deepen the mechanism of the micro action of coal-water interface in the process of CBM desorption and transport, and promote the sustainable, stable and efficient exploitation of CBM.

Key words: coalbed methane; coal-Water interface; wetting system; adsorption/ desorption; gas-water transport

0 引言

煤层气主要以吸附态赋存于煤储层的孔隙系统中,其吸附/解吸特性与煤的物质组成、变质程度、孔隙性、储层含水性及温压环境等密切相关^[1-2]。煤层气井排水降压过程中,水分一般作为压降传递、甲烷解吸的介质,是影响煤层气解吸、运移的关键因素之一。煤的吸附试验发现,干燥煤样甲烷的饱和吸附量(V_L)大于平衡水煤样的,即水分降低了煤对甲烷的吸附能力^[3-5]。在相同压力、温度等条件下,随着含水率的增加,吸附量减小,解吸率增大^[6-8]。在等压条件下外加水分对煤中甲烷的最大置换量与含水率、吸附平衡压力呈正相关,且置换量随着时间的增加而增加,但增速逐渐减小、直至趋于稳定。然而张庆浩等^[9]、聂百胜等^[10]研究结果表明水分作用下,煤体甲烷解吸能力大幅降低。甲烷极限解吸量、初期解吸率、初始扩散系数均随水分含量的增加而减小;随着煤变质程度的降低,扩散系数的减小程度有变大趋势^[11]。由此可见,当前关于水分对煤层气解吸作用的影响规律还未形成统一认识。

煤层气吸附/解吸理论是制定开发方案的科学依据。目前实验室普遍采用的平衡水煤样与储层孔-裂隙原始含水情况存在明显差异。考虑到储层孔隙中水分的存在,有学者认为煤层气吸附是基于三相(固、液、气)共存的协同吸附^[12]。固-液界面对吸附压力不敏感^[13],煤-水界面吸附气排水降压后解吸困难,造成地面煤层气井产气效果不佳。XU等^[14]通过分子模拟发现在亲/疏水页岩纳米孔中,水分对甲烷运移的影响机制不同。对于亲水性纳米孔,水膜改变甲烷-孔隙相互作用,导致气体滑移效应减小,甲烷气体运移以黏性流动为主。相反,疏水纳米孔中甲烷气体的黏度因水团簇的存在而减弱,其中滑移效应是气体流动的主要机制。在亲水和疏水的纳米孔中,当甲烷与50%的水分子混合时,其甲烷传输能力降低85%。

综上所述,煤储层的含水性、煤-水界面微观作用与润湿性影响了煤层气的吸附/解吸特征和排水降压的难易程度,最终限制煤层气的产出效率。基于

此,笔者全面梳理了煤-水界面作用关系、结合孔隙尺寸特征并对煤中水分类型进行了归纳,总结了水分及润湿性对甲烷吸附/解吸的作用机制,阐述了煤储层“煤-水-甲烷”三相界面微观作用是研究甲烷吸附/解吸机理的关键基础,指明了煤-水界面及润湿性对甲烷解吸微观作用存在的问题,并提出未来的发展方向,以期深化煤层气开发理论与工程实践。

1 煤储层水分赋存状态

煤是植物遗骸在泥炭沼泽环境中经生物化学、物理化学及地球化学作用形成的混合有机岩。煤储层中的水分可追溯到原始成煤植物和沉积环境,在煤层生气的不同阶段水分相伴相生。随着煤化程度增加、储层水分逐渐下降,褐煤的全水分达30%~50%^[15],而无烟煤储层水分含量明显降低。

1.1 煤-水界面分子作用力

煤大分子是由许多结构相似的基本结构单元通过桥键连接而成,基本结构单元有规则的缩合芳香核与不规则的、连接在核上的侧链和官能团构成。煤表面存在3个疏水位点,即强疏水位点、弱疏水位点和亲水位点。水分子主要通过含氧官能团的氢键作用吸附在煤表面^[16],氢键包括煤分子内的氢键和煤中羧基和羟基形成的煤-水氢键(图1)。煤的持水能力与极性基团之间的关系取决于极性基团(羧基、羟基和羰基)对水分的结合力^[17]。煤吸附水的微观机理认为煤对水分子的吸附是多层吸附,水分的第一层吸附是氢键作用,之后的吸附是分子间长程力的作用结果^[18]。

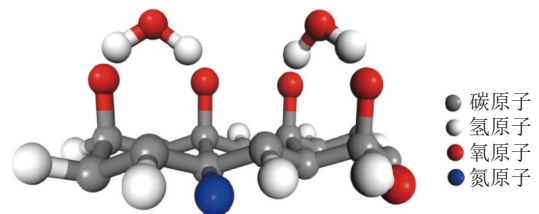


图1 煤与水分子作用力结构^[16]

Fig.1 Molecular interaction structure of coal and water^[16]

水蒸气在煤孔隙中的吸附测试表明(图2),当相对压力较低时,水分子主要吸附在一级(首要)吸附

位点上;而随着压力的增加,吸附在二级(次级)吸附位点上的水分子显著增加。扩散系数最高阶段是第二个过程的开始,即围绕官能团形成水团簇。随着相对压力的增大和扩散系数的减小,水团簇慢慢地充填到煤的微孔中。最后,随着水蒸气压力不断增加,水团簇生长并最终凝结,填充煤颗粒的毛细孔结构^[19]。二级位点的吸附百分比取决于含氧官能团的浓度,因为较高浓度的官能团支持水分子的桥接。与其他基团相比,煤表面的羧基是水分吸附的优先位点。水蒸气的吸附量与羧基浓度的平方根成正比;当含氧量超过6%时,煤对水蒸气的吸附量增加^[20]。

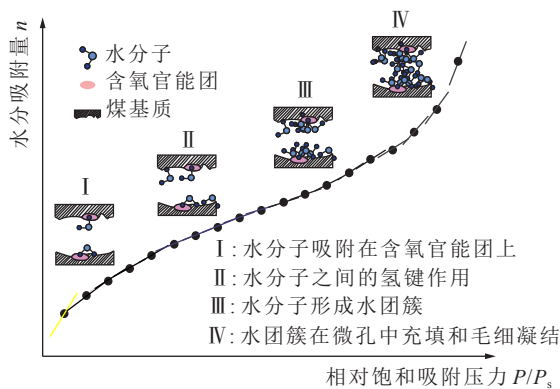


图2 水蒸气分子在煤孔隙中的吸附^[19]

Fig.2 Adsorption of water vapor molecules in pores^[19]

1.2 煤基质中水分类型及性质

煤储层孔隙是流体的主要存储空间,储层孔隙

结构复杂,根据 IUPAC 对孔隙的划分标准^[21],微孔(< 2 nm)、介孔(2 nm ~ 50 nm)和大孔(>50 nm),甲烷分子与水分子在孔隙中的赋存方式如图3所示。基于孔隙结构特征,依据煤-水相互作用将储层水分划分为结合水、束缚水和自由水3种主要赋存状态。
 ① 在煤的微孔隙中(< 2 nm),水分子与煤中含氧官能团通过氢键作用吸附在孔隙表面,当单层吸附饱和后,水分子通过分子间的长程作用力进行第二层/多层吸附^[18]。吸附在微孔表面的水分子通过物理-化学作用(氢键和范德华力)相互结合,因此将该部分水称为“结合水”。按照煤-水界面作用方式和作用力的大小将紧贴孔隙表面,以氢键作用的第一层水称为强结合水,第二层以后的为弱结合水。
 ② 在2 ~ 50 nm 介孔中,受煤-水界面分子间相互作用,吸附在孔隙表面的结合水依然存在,根据 Kelvin 公式,随着吸附的水分子越来越多,蒸汽压越来越大、孔径越来越小,水团簇不断生长并在孔隙中发生毛细凝结,将此称为“毛细凝结水”。介孔中结合水和毛细凝结水均受到煤-水相互作用和孔隙尺寸的限制,通称为“束缚水”。
 ③ 在> 50 nm 的大孔隙中,由于孔径较大,蒸汽压较小不足以发生毛细凝结现象,仅存在一定厚度的结合水吸附层。除此之外,大孔隙中赋存了一定量的以机械方式存在,受重力作用可自由流动的水,将此称为“自由水或游离水”。煤储层中水分和煤层气相伴相生,同一空间中互为竞争关系。水分子在极性官能团附近以氢键作用方式吸附

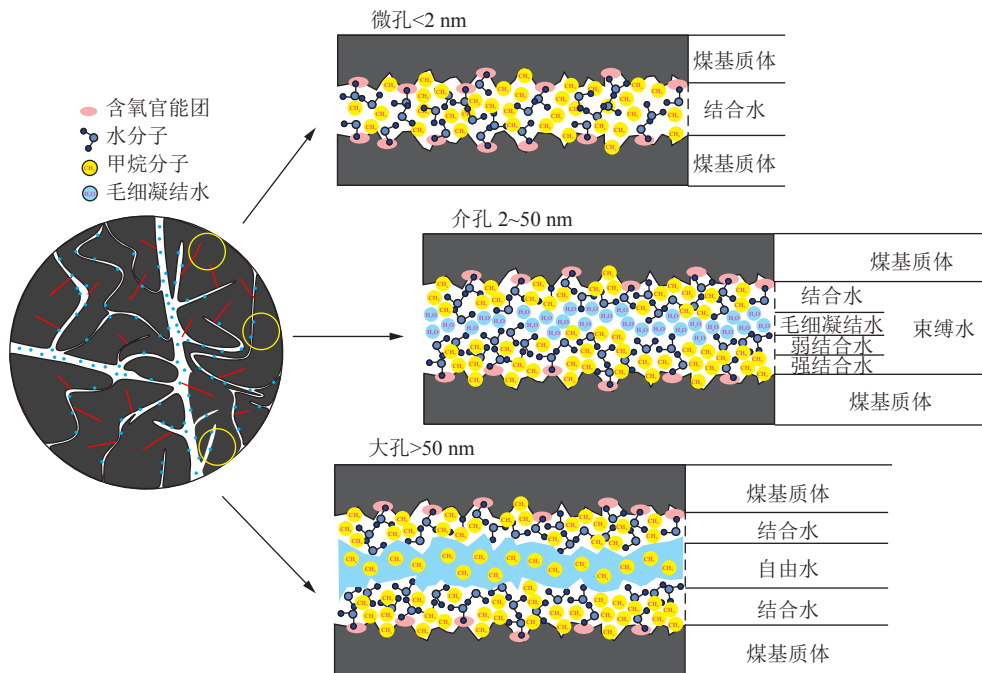


图3 煤中水分的分类与性质

Fig.3 Classification and properties of water in coal

在煤表面,而甲烷分子在疏水位点通过范德华力吸附,以上即为吸附态甲烷和结合水;在未饱和水储层,甲烷分子以游离态形式自由分布在孔隙中,随着储层温度和压力变化,吸附态与游离态甲烷分子动态转化;除了以上2种,在饱和水储层中,小部分甲烷分子溶解在自由水中,且随温度、压力和矿化度的变化,溶解气和游离气相互转化。

煤-水界面相互作用导致微纳米孔隙中水的热力学性质发生了变化,造成孔隙水的性质与普通水有很大的不同。在纳米尺度孔隙中,空间限制导致水的密度、表面张力和熔点/冰点温度发生变化^[22]。煤孔隙表面既存在极性含氧官能团等亲水位点,亦有烷基侧链等疏水位点,在疏水斑块附近形成了未吸附的空腔。导致纳米孔外层(靠近孔壁)的水密度低于纳米孔中心的水密度^[23]。根据褐煤对水的吸附热研究发现^[24],吸附热为吸附和解吸过程中水分含量的函数(图4)。煤中含水量下降到60%(60 g/100 g)时等温解吸热约等于体积水的汽化热,反映该区域被解吸的水并没有以任何方式与煤结合,而是来自煤颗粒之间大孔、裂隙中的自由水,即等温线上从饱和到毛细管区的等温解吸热与纯水的汽化潜热相同。随着含水量的减少,水分逐渐与煤表面结合力增强^[25],当水分含量低于15%(15 g/100 g)时,解吸热急剧增加,归因于孔隙表面结合水的解吸。

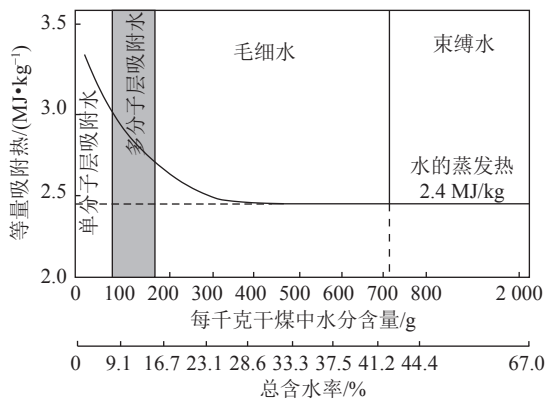
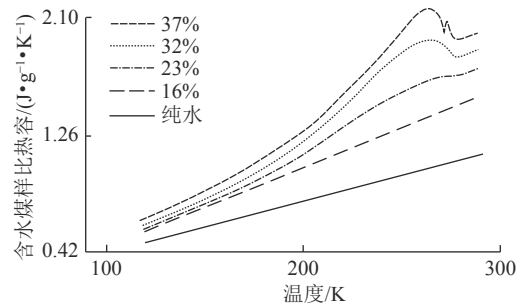


图4 30 °C 时褐煤对水的吸附热随含水率的变化规律^[24]

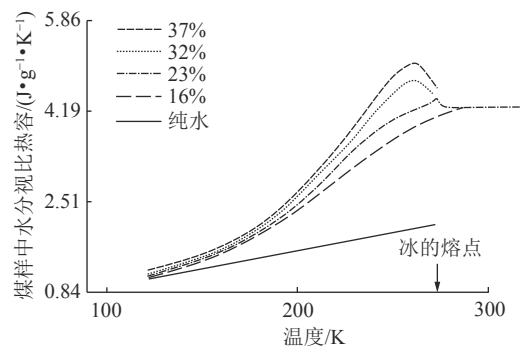
Fig.4 Variation law of adsorption heat of lignite to water with water content at 30 °C^[24]

煤的比热容测试结果表明^[26](图5),如果煤中的水表现为纯的体积水,则在273 K处会有一个尖锐的峰值,此时冰融化,表明每克水的潜在热量为0.335 kJ。但煤中水的熔化峰是圆形的,与体积水的熔化峰不同。从图5中可以看出,每100 g煤中含有37 g水样品的焓变表明,煤中只有不到1/3的水发生相变,即煤中仅有一小部分水与体积水相似,即

大孔隙、裂隙中的自由水。此外,采用DSC发现煤在冷却过程中存在2个放热峰,表明煤中存在2种不同的可冻水。以258 K为中心较大峰值代表自由冷冻水,以226 K为中心较小峰表明水在毛细管中凝结,毛细管凝结水的凝结热小于体积水的凝结热^[27]。而结合水受孔隙尺寸和煤-水相互作用影响,从低温开始,随着温度的升高,水分子逐渐获得自由度,但不一定经历相变^[26]。



(a) 含水煤样的比热容



(b) 煤样中水分视比热容与纯水的比较

图5 煤中水的比热容变化^[26]

Fig.5 Specific heat change of water in coal^[26]

2 煤-水界面微观作用机理

2.1 煤表面润湿性及控制机理

煤表面润湿性是煤-水界面微观作用的体现,亦是影响甲烷吸附/解吸的重要因素。煤表面润湿性反映煤吸附液体的一种能力^[28]。煤表面是非均质的粗糙结构,其中有机物与无机物非常复杂地结合在一起,共同影响着煤的润湿性。影响煤润湿性的因素纷纷复杂,主要包含物质组成、变质程度、分子结构、煤岩组分、表面电性及含氧官能团等^[29]。物质组成中灰分、水分是亲水性因素,与接触角呈负相关;固定碳是疏水因素,与接触角呈正相关^[30]。煤化程度决定了芳香核的大小及含氧官能团的多少。在褐煤阶段,由于煤体表面极性官能团较多,煤-水接触角较小、润湿性较好^[31],随着煤阶的增高,芳香度增加,表面极性官能团的数量逐渐减少,润湿性下降。在

烟煤阶段,对于芳香环少的烟煤,随芳香环的增多,煤的疏水性增强;而对于芳香环多的烟煤,随着连接芳香环的脂肪族碳氢链的减少,煤的疏水性反而减弱^[32]。此外,储层孔隙发育程度制约表面粗糙度、并作用于润湿性。相较于暗煤,镜煤的孔隙以半封闭孔为主,连通性差、分选差、孔径小、比表面积大、表面粗糙,使得镜煤润湿性相对更差^[33]。对比分析不同变质程度的煤,相较高阶煤,低阶煤分子结构中丰富的含氧官能团促进煤-水润湿,是导致低阶煤水分含量较高的主要原因^[34]。中高阶煤芳环进一步缩聚,羧基(—COOH)、羟基(—OH)等极性亲水含氧官能团脱落,疏水性增强。

煤表面润湿性在不同领域研究的侧重点差异明显。在煤矿瓦斯防突方面,通过向煤层注入的高压水中添加适宜的表面活性剂,增加煤亲水的能力,强化水锁效应,提高溶液对瓦斯的封堵能力,降低矿井瓦斯涌出强度^[35]。而在瓦斯井下抽采和地面煤层气开发方面,试验发现强氧化剂表面活性剂压裂液(1.5%KCl+0.05%AN)具有增解、增透作用。煤经强氧化剂改性后,煤分子的芳环缩合程度降低,亲甲烷能力降低,有利于煤层气解吸;煤的孔容和孔隙度增大、孔隙的连通性增强,有利于煤层气扩散和渗流^[36]。煤岩表面呈弱亲水性,阳离子表面活性剂作用后,气-液界面张力降低后,气相相对渗透率升高,有利于煤层气产出^[37]。

2.2 煤-水界面纳米气泡微观作用

根据亨利定律,当液体中溶解或混有气体时,液体压力的快速变化,会在压力较低的位置诱发形成气泡。纳米气泡的形成机制是在孔隙表面的疏水位点附近,过剩气体分子倾向于直接在固体表面的成核中心(缺陷或空隙处)聚集,以纳米气泡的形式稳定存在于疏水固体与液体界面^[38]。由于甲烷微溶于水,煤基质孔隙表面粗糙、分子结构存在强/弱疏水位点,不同煤岩组分亲/疏水性差异明显。因此通过纳米气泡稳定理论分析认为^[39-40],在煤层气开发的储层环境中(水力压裂-排水降压)可能存在较多的纳米气泡。纳米气泡主要分为界面纳米气泡(surface nanobubble)、体相纳米气泡(bulk nanobubble)和纳米气层(nanopancake)^[41],如图6所示。固液界面纳米气泡是指吸附在固液两相界面,尺寸大小在纳米量级的气泡。一般来说,界面纳米气泡的形貌是球冠状的,其高度在<100 nm,界面上的横向半径在50~500 nm^[40]。

煤储层孔隙表面的粗糙度、疏水程度、孔隙水中气体的含量是煤-水界面纳米气泡成核的关键。基底

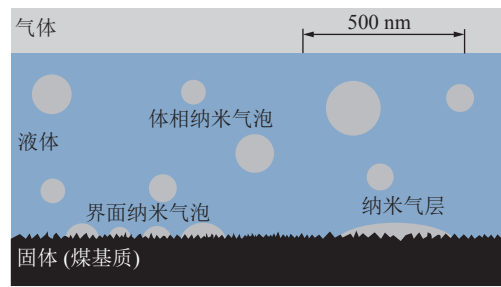


图6 固-液界面及液体中的纳米气泡

Fig.6 Solid-liquid interface and nano bubbles in liquid

的浸润性对纳米气泡的界面性质和稳定性影响很大,基底的疏水性越强、纳米气泡的液相接触角越大;接触角越大,稳定存在的纳米气泡数量就越多^[39-40]。固液界面纳米气泡的液相接触角(水侧)远大于宏观气泡,一般在 $110^{\circ} \sim 170^{\circ}$ 。纳米气泡与孔隙疏水表面之间的黏附能高于气泡本身的内聚强度,因此微纳米气泡增强了煤的疏水性。如图7所示(图中 α 、 β 均为水煤接触角),疏水表面粗糙度增加导致Cassie状态下表面轮廓谷中气体的存在,其衍生成部分气-液界面。煤-水界面的纳米气泡为等效气体层,降低了流体和固体表面间的摩擦力,在流体运移过程中,固液界面产生的纳米气泡增强液体滑移^[42],减小流动阻力。有效滑移长度是真实滑移长度和表观滑移长度的线性和^[43],实际滑移长度取决于接触角,而表观滑移长度由承压水黏度的空间变化引起,是润湿性和尺寸的函数。

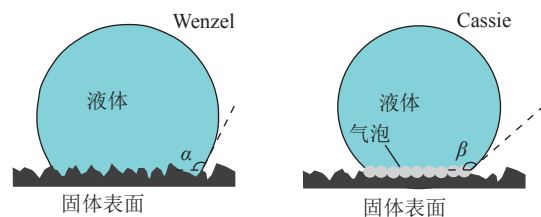


图7 煤基质表面润湿模型

Fig.7 Wetting model of coal matrix surface

3 水分对甲烷吸附/解吸影响

3.1 水分对甲烷吸附的负效应

煤储层中对甲烷吸附/解吸的影响因素众多^[44],一般分为储层物性因素和外部环境因素。特别是煤中水分的存在降低了煤对甲烷的吸附能力^[45-46],其影响程度比温度和变质程度大得多^[47]。水分对甲烷吸附的作用存在临界值、且临界值与煤中含氧官能团的数量有关^[48]。水分对甲烷吸附的影响主要概括为4个方面。

3.1.1 自由水的溶解作用

甲烷微溶于水,水分含量增加,部分甲烷气体以溶解态存在于水中,导致甲烷吸附量减小。煤层水的矿化度和有机质对甲烷溶解度存在不同效应。煤层水中的有机质增加了甲烷的溶解度,但当地下水化学成分中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量较高时,甲烷溶解度低^[49]。即甲烷的吸附量随着储层水中有机质增加而增加、随着矿化度升高而降低^[50],但存在临界值,超过临界值,矿化度对煤的吸附性影响微弱^[51]。

3.1.2 毛细作用的孔塞效应

毛细孔的比表面为甲烷分子提供了丰富的吸附位点。但毛细孔中的水蒸气分子在孔径和蒸汽压的相互作用下发生毛细凝结,阻止了甲烷分子进入微孔隙。于此同时煤储层大孔隙中自由水受 Laplace 压力作用,产生毛细现象,毛细水的存在堵塞了一定程度的孔隙及孔喉^[52]。由于矿化度水与蒸馏水对煤表面润湿程度不同,随着水中无机盐浓度的增大,水的表面张力随之增大,毛细现象更加显著、孔塞严重,导致甲烷吸附量减小^[53]。

3.1.3 水分吸附的膨胀效应

煤中矿物质含量一般为 10%~25%,某些低阶煤中矿物质含量可达 40%。煤中矿物质成分较为复杂,主要以黏土矿物、碳酸盐矿物和硅酸盐矿物为主。 H_2O 分子吸附于黏土等亲水性矿物,黏土矿物遇水膨胀堵塞“孔喉”。同时水分的吸附可诱发煤基质膨胀^[54],造成孔隙通道变小,进而降低煤基质孔隙率,最终削弱煤体吸附性能^[55]。

3.1.4 结合水的竞争吸附

从煤对水分及甲烷的吸附力视角分析,在煤储层固-液-气三相耦合体系中甲烷的吸附是典型的物理吸附(范德华力作用),煤与水分子的氢键能高于范德华力,水分在煤表面的吸附势(-24.0 kJ/mol)远大于甲烷的(-2.704 kJ/mol)^[56]。若水分、甲烷共存于煤基质孔隙内时,甲烷分子与气态水分子在煤基质表面展开竞争吸附,气态水分子优先吸附于煤基质表面^[57]。当甲烷分子与已吸附水分子的煤相互作用时,甲烷分子吸附能显著下降,吸附平衡距离增大,表明水分子能迫使甲烷吸附到不稳定位置,反映出水分和甲烷竞争吸附时水分处于主导地位,故煤中水分含量的增加会导致煤对甲烷吸附量的减少^[58]。此外甲烷吸附过程中,气体扩散速率决定了煤吸附甲烷的快慢。煤中水分的存在,增加了气体流动的介质黏度,扩散系数较低,降低了煤基质吸附甲烷的能力^[18]。

在原位煤储层环境中,煤储层基本达到气态水饱和且均有不同程度的液态水。当水为液态时,水的蒸汽压促使少量水分子以气态在煤微纳米孔隙中与甲烷分子发生竞争吸附^[59]。于此同时煤基质的润湿程度是液态水影响煤吸附甲烷的主要因素。试验发现高阶煤注水煤样的 Langmuir 体积明显高于平衡水煤样,反映出液态水润湿效应造成煤基质表面形成单分子层水膜,给甲烷分子提供了较多有效吸附位,即液态水提高了煤基质吸附气体的能力^[60]。

3.2 水分对甲烷解吸的作用机理

水分对甲烷解吸的作用机理很复杂,众多研究结论差异明显、甚至出现截然不同的认识。水分对甲烷解吸的促进作用主要表现为“置换解吸”^[6-7],而抑制作用主要表现为“水锁效应”^[61-62];此外部分学者研究发现在煤层注水的不同阶段二种效应共存^[63]。

3.2.1 水蒸气促进甲烷解吸

在水分促进甲烷解吸的微观机理认识中,不同含水率下的甲烷吸附/解吸试验发现,在相同的温压环境下,随着煤的含水率增加,吸附量减小、解吸率增大。煤的饱和吸附量、最终解吸率与煤含水率表现出很好的线性关系^[8]。水分自然侵入过程中煤样的甲烷解吸量和解吸速率大于自然解吸煤样的,表明外水侵入促进了甲烷解吸^[64]。高压注水可以增加含甲烷煤体的总解吸量,甲烷的解吸量(置换量)与含水率、吸附平衡压力呈正相关^[65];但存在一个临界含水率,超过该含水率后,继续注水对气体置换的影响较小^[66]。究其原因,水蒸气分子与甲烷分子在孔隙表面展开竞争吸附,水蒸气分子吸附能力大于甲烷分子,可以置换甲烷。含水率和吸附平衡压力越高,水蒸气分子可以抵达尺寸更小的微孔,微孔是吸附态甲烷最主要的储集空间,因此置换解吸量随之增加。

3.2.2 束缚水抑制甲烷解吸

水分抑制甲烷解吸主要来自采煤工作面瓦斯防治及预防煤与瓦斯突出等方面,通过外注高压水抑制瓦斯超限^[67]。试验发现注水煤样等温解吸过程中甲烷吸附量和残存甲烷含量均大于干燥煤样,初始甲烷解吸速度变小,残存甲烷含量增加^[68]。在相同的吸附平衡压力和解吸时间条件下,煤样水分含量越大,甲烷解吸量越小,水分对甲烷解吸起着明显的抑制作用。当煤样水分达到一定值时,其甲烷解吸量不再随着水分的增加而迅速减小,即水分对甲烷解吸量的影响存在一个临界值^[69]。对比不同矿化度水对煤层气解吸-扩散影响发现,相比蒸馏水,矿井

水的甲烷解吸率、恢复率和初始解吸压力都低,且随着水矿化度的增大均略有减小^[70]。这主要归因于结合水的吸附导致煤体膨胀、孔隙收缩。毛细效应加剧、束缚水堵塞孔隙通道,维持孔隙流体压力、封闭甲烷,抑制甲烷解吸与运移,其影响程度随水矿化度增加进一步显现。

3.2.3 水分对甲烷解吸的动态作用

煤层注水(水力压裂)是非常复杂的动态变化过程,其经历了增压-稳压-降压不同阶段。在压力激励下水分表现出明显不同的影响^[71]。试验与现场实测均表明,煤层注水对甲烷解吸机理是水分对吸附甲烷的置换解吸与注水后煤层渗透率变化的叠加。若注水后煤层气相对渗透性降低程度较小,水分对吸附态甲烷置换强度较大时,注水将促进煤层甲烷解吸;反之,注水将抑制煤层甲烷解吸^[72]。水锁抑制甲烷解吸和液置气促进甲烷解吸是构成煤层注水微观效应的两大元素,瓦斯抽采与煤层气解吸机理是水锁抑制甲烷解吸微观效应和液置气促进甲烷解吸微观效应之间的内在关联与共存^[73]。受煤-水作用程度的差异,外加水分对不同煤阶甲烷解吸的综合影响效果不同,总体上对中、高变质程度煤的甲烷解吸起促进作用,对低变质程度煤的甲烷解吸起抑制作用^[72]。

综上所述,煤层气开发宏观表现为排水-降压-产气的生产过程,微观上则是煤-水界面作用对吸附态 CH_4 解吸的激励与抑制。水作为能量传递介质在煤层气开发过程中的微观作用复杂,按照压裂-排水-降压-产气过程中煤-水作用关系不同分为3个阶段,如图8a所示。在第1阶段(增压压裂阶段),高压驱动下外部液态水进入煤层的裂隙和大孔隙中,高压水在裂隙尖端沿着地应力小的方向扩展,该阶段主要是水力压裂增加煤层渗透性、提升流体的通过能力。与此同时高压水驱替游离态甲烷。在第2阶段(稳压/憋压阶段),水分在高压作用下逐渐进入小孔隙,由于饱和蒸汽压的缘故,微量气态水分子进入微纳孔隙,气态水分子与甲烷分子在煤孔隙表面发生竞争吸附,由于煤对水分子的吸附力大于甲烷,越来越多的甲烷分子被水分子置换,变成游离气,即结合水的竞争吸附增加了甲烷的解吸气量。以上2个阶段中,驱替、增透、置换解吸3种作用方式具有分时主导作用。如图8b HSW05-4D排采曲线所示,在第3阶段(排水降压阶段),随着压裂液及储层水返排、井底流压逐渐降低,裂隙、大孔隙中的游离气产出。但裂隙、大孔隙的游离甲烷含量不多,且前期降

压效应不足,受毛细效应作用束缚水水锁堵孔,游离甲烷产出效率较低。当压降小于临界解吸压力时,孔隙中气体压力足以克服介孔(2~50 nm)毛细效应产生的水锁现象,介孔水外排,气体的渗透率增强,甲烷解吸量和产气量逐渐增加,并趋于稳定。然后随着排水量下降,排水降压的效果减弱,解吸气量下降,且微孔(<2 nm)毛细现象依然存在,解吸气运移受阻,产气量逐渐下降。因此以上分析认为微孔隙吸附态甲烷解吸能量不足及游离态甲烷运移不畅是煤层气产气量低下的主要原因。

4 水分对甲烷吸附/解吸机理展望

综上所述,众多学者从实验室试验、理论分析、数值模拟等方面对煤层气吸附/解吸机理进行了深入的理论研究并开展了大量的工程实践,系统探讨了影响煤层气吸附/解吸的主要因素,揭示了煤储层中甲烷吸附、解吸及扩散特性。但水分对甲烷吸附/解吸的研究仍然不足,作用机理还存在争议,特别是水分对甲烷解吸存在“促进”与“抑制”2种截然不同的效应。由此,立足前人关于水分对煤中甲烷吸附/解吸影响机理的研究成果,结合煤层气开采实践中存在理论问题,提出了4个亟待解决的科学问题及发展方向,为推动煤层气微观解吸机理探究、促进煤层气高效稳定开采提供科学借鉴。

4.1 量化储层水分含量及分布特征

煤储层非均质性强,不同宏观煤岩组分的物理化学结构差异显著,致使煤的物性特征、孔隙结构与水分相互作用机制复杂^[74]。目前,针对不同煤岩组分的润湿性差异引起的水分类型差异和水分分布变化对甲烷吸附解吸特征的影响机制研究不足,特别是影响甲烷吸附/解吸最严重的束缚水的相关研究较少。基于此对原位储层煤样进行保真采集,避免采集、转运及制作过程中煤样水分的失真。采用低场核磁(LF-NMR)、差示扫描量热(DSC)和小角度中子散射(SANS)^[75-76]等多种方法对煤储层中水分的赋存状态进行分级分类。利用小角度中子散射峰的位置和散射强度可得到水的赋存空间和含量,其中束缚水部分可通过低场共振测试获取。差示扫描量热仪(DSC)是对煤样进行恒速降温,利用水结冰时放出热量的特性,测量出煤放出热量时的温度范围,根据不同温度下放热峰对煤中的水进行定性分析,同时借助测量煤样的热量变化(ΔH)分析煤中不同存在类型水分的含量。以此有针对性地开展不同水分类型及水分含量对甲烷吸附/解吸的研究。

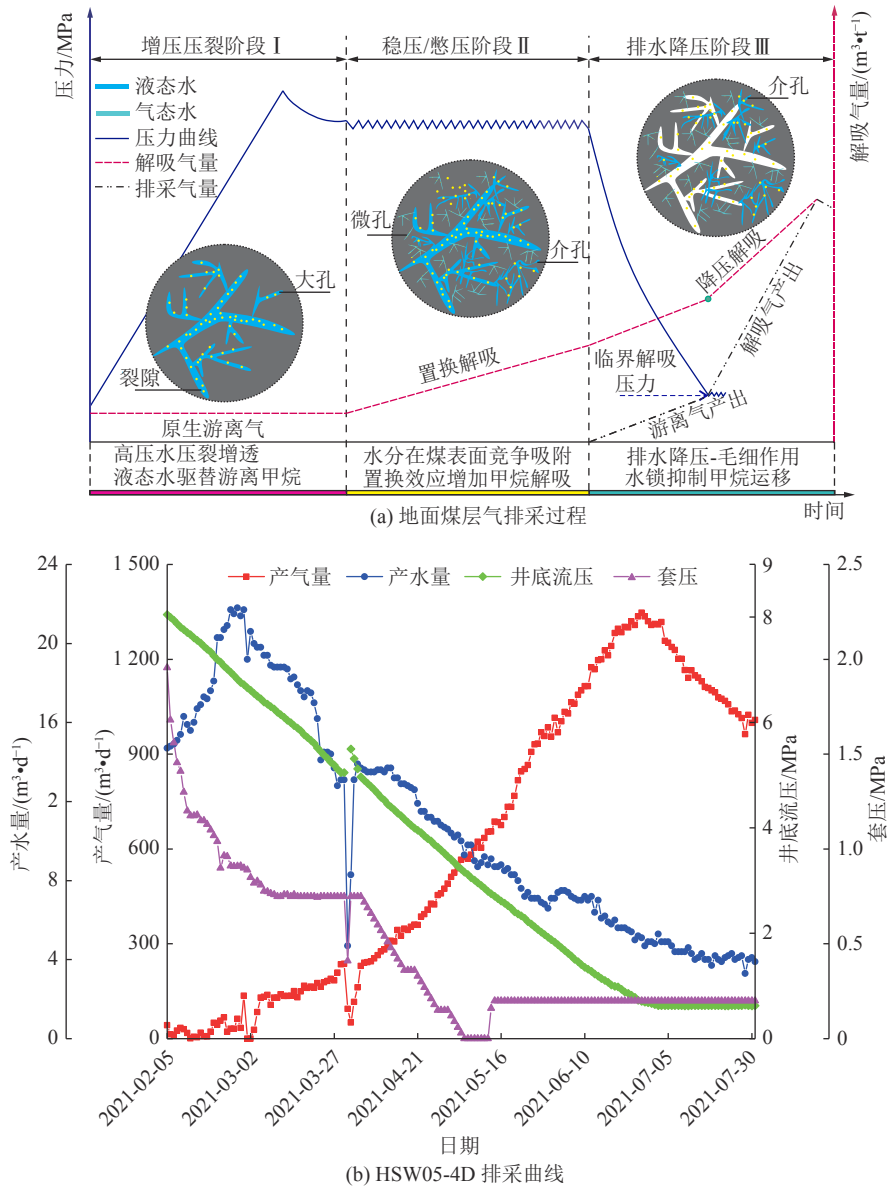


图8 煤层气排采不同阶段煤-水作用与产出过程

Fig.8 Coal-water interaction and production process at different stages of coalbed methane drainage

4.2 增强甲烷解吸与气-水运移

煤储层甲烷的产出可以概括为解吸和运移。甲烷的解吸滞后表明,解吸需要更多的能量^[77],在煤-水界面的疏水位点上存在纳米气泡,在气泡近壁溃灭中压力波和射流冲击给煤储层增加能量,可以促进甲烷的解吸^[78]。疏水性差异导致的界面滑移可使纳米水界面黏性力和压缩耗散减小2个数量级^[79]。目前中-高阶煤层气开发效果好,其原因可能是中-高阶煤疏水性强,有利于煤-水界面纳米气泡自然形成与界面滑移,即排水-降压-产气的稳定性好。但是以上问题并没得到煤层气领域的充分重视与深入研究。因此,揭示基于煤表面润湿性的纳米气泡溃灭作用机制及能量传递过程,分析纳米孔隙水的运移

规律。通过活性剂改性强储层疏水界面作用,促进界面纳米气泡-体相纳米气泡-排水振荡阶梯式作用系统,形成振荡能量循环体系,促进甲烷解吸与运移。

4.3 完善甲烷吸附/解吸理论与模型

甲烷主要以吸附态存在于储层的微纳米孔隙中,为研究这种吸附状态,普遍采用基于固-气界面的Langmuir吸附理论进行分析。煤是植物遗骸在沼泽环境中演变而成,原位煤储层都存在不同程度的液态水,实为固-液-气三相共存,因此造成采用Langmuir等温吸附/解吸理论的分析结果与事实存在一定的误差。煤储层微纳米孔隙“煤-H₂O-CH₄”吸附润湿体系中,三相界面耦合作用导致水分对甲烷解吸

表现出2种截然不同的效应,即“置换解吸”与“水锁效应”,然而产生这2种效应的机理不清,界限不明。因此,论证煤储层孔隙中液相水存在的普遍性,并进一步考虑构建煤储层“固-液-气”三相界面的甲烷吸附/解吸理论模型,突出水分对甲烷吸附/解吸的作用,确定影响甲烷吸附/解吸临界含水率,厘清水分促进或抑制甲烷解吸的界限。

4.4 强化水分激励、促进煤层气增产

从煤-水作用机理分析,水分对煤层吸附甲烷的影响程度比温度和变质程度大得多^[45]。液态水润湿移动和气态水扩散是水分运移的2种主要形式。降压解吸机制是甲烷解吸的外在表现,水分的润湿效应和相变可能是煤层气置换解吸的本质。因此可以考虑采用科学手段促使煤中水分的相变,激励液态水转变为气态水,强化气态水分子与甲烷分子的置换解吸,并提升气体的渗透率。

4.4.1 负压排采增产技术

实验室测试和现场试验一致表明,负压抽采有利于煤层气解吸与产出。一方面负压排采增大压差可以提高气-水的渗透能力、解除表皮污染、增强甲烷滑脱和煤基质收缩等^[80];另一方面负压抽采可明显降低煤储层孔隙压力,促使水的沸点和饱和蒸汽压均降低;与常压下水的沸点相比,负压条件水的沸点降低了近46%。负压抽采可以大幅加速煤中游离水的运移,强化降压;饱和蒸汽压的降低抑制了介孔中毛细水凝结,促进储层中束缚水的蒸发(非沸腾)^[81]。水分蒸发激励了水分子与甲烷分子的竞争吸附,可以置换出更多的吸附态甲烷。鄂尔多斯盆地东缘保德区块王家岭煤矿附近的保4-08井组试验发现,负压排采后单井产量提高30%以上^[12]。

4.4.2 注热水蒸气增产技术

一般的注热增产主要指通过惰性气体或者烟气将热量带入煤储层,通过增加储层温度加强煤层气解吸。有学者认为注水抑制甲烷解吸,而注热蒸汽有利于解吸;热蒸汽处理后煤体孔隙连通性明显提升、渗透率增大^[82-83]。0.7 MPa饱和蒸汽压力下甲烷解吸运移量较常规开采增产46.3%^[84]。此外,相比液态水,水蒸气有更大的分子平均动能,其更容易和煤表面含氧官能团形成氢键。水蒸气氢键度小、比容大,能够减少水分子对煤表面类黏土物质吸附。蒸汽缔和体的水分子个数少,能够进入煤层微孔隙当中,水分子将吸附态的甲烷驱赶出吸附位、转变为游离态^[85]。热水蒸气注入后煤体甲烷解吸率随着平衡压力增大而增大,尤其是煤体残余甲烷的解吸^[86]。

低阶煤吸附H₂O能力较强、吸附CH₄能力较弱,煤阶越低,注热蒸汽开采煤层气效果越好。

5 结 论

1)水作为煤层气地面排采过程中压降传递与甲烷产出的媒介,对煤层气产出具有重要作用。水分对甲烷解吸-运移呈现的“置换解吸”与“水锁堵孔”2种效应的界限不清,机理不明。煤层注水(水力压裂)过程中煤-水界面微观作用复杂,解吸气量在不同阶段随着压力改变而动态变化。

2)煤储层中水分的赋存方式和分布特征是水分影响煤层气吸附/解吸的基础,受制于孔隙结构和润湿性差异,微孔隙中煤-水作用方式及水分相态是影响煤层气吸附/解吸、运移的核心。

3)分析认为煤-水界面微观作用及润湿性是控制甲烷解吸与运移的关键。根据现存的问题提出了量化储层水分含量及分布特征、增强甲烷解吸与气-水运移、完善甲烷吸附/解吸理论与模型、强化水分激励、促进煤层气增产4方面的理论与技术,以期为促进煤层气持续稳定高效开采提供科学借鉴。

参考文献(References):

- [1] MOHANTY M, PAL B. Sorption behavior of coal for implication in coal bed methane an overview[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2017, 27(2): 307-314.
- [2] GAO Z, MA D, CHEN Y, et al. Study for the Effect of Temperature on Methane Desorption Based on Thermodynamics and Kinetics[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(1): 702-14.
- [3] 张占存, 马丕梁. 水分对不同煤种瓦斯吸附特性影响的实验研究[J]. *煤炭学报*, 2008, 33(2): 144-147.
ZHANG Zhancun, MA Piliang. Experimental on moisture effects on the gas absorption speciality of different kinds of coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(2): 144-147.
- [4] 李波波, 李建华, 杨康, 等. 考虑水分影响的煤层气吸附及渗透机理[J]. *安全与环境学报*, 2021, 21(2): 590-598.
LI Bobo, LI Jianhua, YANG Kang, et al. On the mechanism of coalbed methane adsorption and the moisture effects on account of its permeability[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2021, 21(2): 590-598.
- [5] 赵东, 冯增朝, 赵阳升. 基于吸附动力学理论分析水分对煤体吸附特性的影响[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(3): 518-523.
ZHAO Dong, FENG Zengchao, ZHAO Yangsheng. Effects of liquid water on coalbed methane adsorption characteristics based on the adsorption kinetic theory[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(3): 518-523.
- [6] 樊亚庆. 等压环境下外加水对煤中瓦斯置换效应研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2017.
FAN Yaqing. Study on replacement effect of added water on coal

- gas under isobaric environment[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2017.
- [7] 李沛. 大佛寺井田煤-水-甲烷作用研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2017.
- LI Pei. Study on coal-water-methane interaction in Dafosi mine field[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2017.
- [8] 田伟兵, 李爱芬, 韩文成. 水分对煤层气吸附解吸的影响[J]. 煤炭学报, 2017, 42(12): 3196-3202.
- TIAN Weibing, LI Aifen, HAN Wencheng. Effect of water content on adsorption/desorption of coalbed methane[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(12): 3196-3202.
- [9] 张庆浩, 贾天让, 李松林, 等. 含水率对构造煤煤粒瓦斯扩散的影响研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2018, 14(8): 117-122.
- ZHANG Qinghao, JIA Tianrang, LI Songlin, *et al.* Study on influence of water content on gas diffusion of tectonic coal particles[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2018, 14(8): 117-122.
- [10] 聂百胜, 柳先锋, 郭建华, 等. 水分对煤体瓦斯解吸扩散的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(5): 781-787.
- NIE Baisheng, LIU Xianfeng, GUO Jianhua, *et al.* Effect of moisture on desorption and diffusion in coal mass[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(5): 781-787.
- [11] 刘彦伟, 张加琪, 刘明举, 等. 水分对不同变质程度煤粒瓦斯扩散系数的影响[J]. 中国安全生产科学技术, 2015, 11(6): 12-17.
- LIU Yanwei, ZHANG Jiaqi, LIU Mingju, *et al.* Influence of moisture content on gas diffusion coefficient of coal particles with different metamorphic degree[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2015, 11(6): 12-17.
- [12] 徐凤银, 肖芝华, 陈东, 等. 我国煤层气开发技术现状与发展方向[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(10): 205-215.
- XU Fengyin, XIAO Zhihua, CHEN Dong, *et al.* Current status and development direction of coalbed methane exploration technology in China[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(10): 205-215.
- [13] 李相方, 蒲云超, 孙长宇, 等. 煤层气与页岩气吸附/解吸的理论再认识[J]. 石油学报, 2014, 35(6): 1113-1129.
- LI Xiangfang, PU Yunchao, SUN Changyu, *et al.* Recognition of adsorption/desorption theory in coalbed methane reservoir and shale gas reservoir[J]. Acta Petrolei Sinica, 2014, 35(6): 1113-1129.
- [14] XU Hengyu, YU Hao, FAN Jingcun, *et al.* Two-Phase transport characteristic of shale gas and water through hydrophilic and hydrophobic nanopores[J]. Energy & Fuels, 2020, 34: 4407-4420.
- [15] 莫琼, 廖俊杰, 常丽萍, 等. 水热提质褐煤的水分分布及吸附行为[J]. 煤炭学报, 2021, 46(10): 3342-3349.
- MO Qiong, LIAO Junjie, CHANG Liping, *et al.* Water distribution and adsorption performance of hydrothermally upgraded lignite[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(10): 3342-3349.
- [16] MAHAIAN O., P. I. walker JR. Water adsorption on coal[J]. Fuel, 1971, 50: 308-317.
- [17] KAJI R, MURANAKA Y, OTSUKA K, *et al.* Water absorption by coals: effects of pore structure and surface oxygen[J]. Fuel, 1986, 65: 191-288.
- [18] 聂百胜, 何学秋, 王恩元, 等. 煤吸附水的微观机理[J]. 中国矿业大学学报, 2004(4): 17-21.
- NIE Baisheng, HE Xueqiu, WANG Enyuan, *et al.* Micro-Mechanism of coal adsorbing water[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2004(4): 17-21.
- [19] CHARRIERE D, BEHRA P. Water sorption on coals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 344(2): 460-467.
- [20] NISHINO J. Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal[J]. Fuel, 2001, 80: 757-764.
- [21] Thommes Matthias, Kaneko Katsumi, Neimark Alexander-V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[R]: Pure Appl. Chem, 2015.
- [22] KNIGHT A, KALUGIN N, COKER E, *et al.* Water properties under nano-scale confinement[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 8246.
- [23] KOCHERBITOV V. Properties of Water Confined in an Amphiphilic Nanopore[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(48): 16893-16897.
- [24] ALLARDICE D. J. The Water in Brown Coal[D]. University of Melbourne, Melbourne, Australia, 1968.
- [25] YU J, TAHMASEBI A, HAN Y, *et al.* A Review on water in low rank coals the existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 9-20.
- [26] MRAW S C, NAAS-O'ROURKE D F. Water in coal pores: low-temperature heat capacity behavior of the moisture in wyodak coal[J]. Science, 1979, 205: 901-902.
- [27] NORINAG K, KUMAGAI H, HAYASHI J, *et al.* Classification of water sorbed in coal on the basis of congelation characteristics[J]. Energy & Fuels, 1998, 12: 574-579.
- [28] 村田逞治. 煤的润湿性研究及其应用[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1985.
- [29] 李娇阳, 李凯琦. 煤表面润湿性的影响因素[J]. 煤炭学报, 2016, 41(S2): 448-453.
- LI Jiaoyang, LI Kaiqi. Influence factors of coal surface wettability[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(S2): 448-453.
- [30] 文金浩, 薛娇, 张磊, 等. 基于XRD分析长焰煤润湿性与其灰分的关系[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(11): 83-86, 121.
- WEN Jinhao, XUE Jiao, ZHANG Lei, *et al.* Analysis on relationship between wettability and ash of long flame coal based on X-ray Diffraction Experiment[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(11): 83-86, 121.
- [31] 麻红顺, 刘厚宁, 严康. 不同变质程度煤的润湿性研究[J]. 煤炭技术, 2016, 35(8): 119-121.
- MA Hongshun, LIU Houning, YAN Kang. Study on different rank of coal wettability[J]. Coal Technology, 2016, 35(8): 119-121.
- [32] 何杰. 煤的表面结构与润湿性[J]. 选煤技术, 2000(5): 13-15.
- HE Jie. Surface structure and wettability of coal[J]. Coal Preparation Technology, 2000(5): 13-15.

- [33] 陈跃, 马东民, 夏玉成, 等. 低阶煤不同宏观煤岩组分润湿性及影响因素研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(9): 97-104.
CHEN Yue, MA Dongmin, XIA Yucheng, *et al.* Study on wettability and influencing factors of different macroscopic components in low rank coal[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(9): 97-104.
- [34] 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.
- [35] 姜丽. 生物型表面活性剂对煤瓦斯吸附解吸性能的影响研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2020.
JIANG Li. Study on the influence of biotype surfactants on the adsorption and desorption of coal gas[D]. Huainan: Anhui university of science and technology, 2020.
- [36] 宋金星. 煤储层表面改性增产机理及技术研究[D]. 河南理工大学, 2016.
SONG Jinxing. Study on the Stimulation Mechanism and Technology of Coalbed Methane Reservoir by Surface Modification[D]. Henan Polytechnic University, 2016.
- [37] 汪伟英, 田中兰, 杨林江, 等. 表面活性剂对煤岩润湿性及相对渗透率的影响[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2015, 12(2): 79-82.
WANG Weiyang, TIAN Zhonglan, YANG Linjiang, *et al.* Effect of surfactant on wettability and relative permeability of coal and rock[J]. Journal of Yangtze University (Nature Science), 2015, 12(2): 79-82.
- [38] 王宗旭, 李紫欣, 白璐, 等. 固/液界面纳米气泡形成及稳定性研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(7): 3466-3477.
WANG Zongxu, LI Zixin, BAI Lu, *et al.* Formation and stability of nanobubble at solid/liquid interface[J]. CIESC Journal, 2021, 72(7): 3466-3477.
- [39] 邹正磊. 不同疏水界面纳米气泡的产生及其特性研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2018.
ZOU Zhenglei. Study on the generation and characteristics of nano bubbles at different hydrophobic interfaces [D] Shanghai: Shanghai Normal University, 2018.
- [40] 李大勇, 王伟杰, 赵学增. 固液界面纳米气泡研究[J]. 化学进展, 2012, 24(8): 1447-1455.
LI Dayong, WANG Weijie, ZHAO Xuezheng. Nanobubbles on the immersed substrates[J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(8): 1447-1455.
- [41] ALHESHIBRI Muidh, QIAN Jin, EHANNIN Marie, *et al.* A History of Nanobubbles[J]. Langmuir, 2016, 32: 11086-11100.
- [42] HU Haibao, WANG Dezheng, REN Feng, *et al.* A comparative analysis of the effective and local slip lengths for liquid flows over a trapped nanobubble[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2018, 104: 166-173.
- [43] WU K, CHEN Z, LI J, *et al.* Wettability effect on nanoconfined water flow[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2017, 114(13): 3358-3363.
- [44] 黄丹, 夏大平, 徐涛, 等. 水分和粒度对煤吸附甲烷性能的实验研究[J]. 中国煤炭地质, 2013, 25(7): 22-25.
HUANG Dan, XIA Daping, XU Tao, *et al.* An experimental re- search on methane adsorption performance impacted from moisture and granularity[J]. Coal Geology of China, 2013, 25(7): 22-25.
- [45] 林海飞, 姚飞, 李树刚, 等. 温度及含水量对煤吸附甲烷特性影响的实验研究[J]. 煤矿开采, 2014, 19(3): 9-12.
LIN Haifei, YAO Fei, LI Shugang, *et al.* Experiment of coal's temperature and water content influencing methane absorption quality[J]. Coal Mining Technology, 2014, 19(3): 9-12.
- [46] 张遵国, 赵丹, 陈毅. 不同含水率条件下软煤等温吸附特性及膨胀变形特性[J]. 煤炭学报, 2020, 45(11): 3817-3824.
ZHANG Zunguo, ZHAO Dan, CHEN Yi. Isothermal adsorption and swelling deformation characteristics of soft coal under different moisture content[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(11): 3817-3824.
- [47] GENSTRBLUM 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.
- [48] JOUBERT J., GREIN C., BIENSTOCK D. Effect of moisture on the methane capacity of American coals[J]. Fuel, 1974, 53: 186-191.
- [49] 傅雪海, 秦勇, 杨永国, 等. 甲烷在煤层水中溶解度的实验研究[J]. 天然气地球科学, 2004(4): 345-348.
FU Xuehai, QIN Yong, YANG Yongguo, *et al.* Experimental study of the solubility of methane in coal water[J]. Natural Gas Geoscience, 2004(4): 345-348.
- [50] 司磊磊. 水侵煤体瓦斯运移机理及应用研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
SI Leilei. Mechanism of Gas Transport in Water-intrusion Coal Seam and Its Application[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2019.
- [51] 魏迎春, 项歆璇, 王安民, 等. 不同矿化度水对煤储层吸附性能的影响[J]. 煤炭学报, 2019, 44(9): 2833-2839.
WEI Yingchun, XIANG Xinxuan, WANG Anmin, *et al.* Influence of water with different salinity on the adsorption performance of coal reservoir[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(9): 2833-2839.
- [52] 付学祥, 张登峰, 降文萍, 等. 煤体理化性质对其孔隙结构和甲烷吸附性能影响的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(6): 2714-2725.
FU Xuexiang, ZHANG Dengfeng, JIANG Wenping, *et al.* Influence of physicochemical properties of coals on pore morphology and methane adsorption: a perspective[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(6): 2714-2725.
- [53] ZHANG D F, CUI Y J, LI S G, *et al.* Supercritical pure methane and CO₂ adsorption on various rank coals of China: experiments and modeling[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(4): 1891-1899.
- [54] PAN Zhejun. Modeling of coal swelling induced by water vapor adsorption[J]. Front. Chem. Sci. Eng, 2012, 6(1): 94-103.
- [55] ZHANG Zunguo, CAO Shugang, LI Yong, *et al.* Effect of moisture content on methane adsorption and desorption induced deformation of tectonically deformed coal[J]. Adsorption Science & Technology, 2018, 0(0): 1-21.

- [56] 降文萍,崔永君,钟玲文,等.煤中水分对煤吸附甲烷影响机理的理论研究[J].*天然气地球科学*,2007,18(4):576-579,583.
JIANG Wenping, CUI Yongjun, ZHONG Lingwen, *et al.* quantum chemical study on coal surface interacting with CH₄ and H₂O[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2007, 18(4): 576-579,583.
- [57] 张时音,桑树勋,杨志刚.液态水对煤吸附甲烷影响的机理分析[J].*中国矿业大学学报*,2009,38(5):707-712.
ZHANG Shiyin, SANG Shuxun, YANG Zhigang. Mechanism analysis on the effect of liquid water on coal adsorbing methane[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2009, 38(5): 707-712.
- [58] 林柏泉,李永,杨凯,等.H₂O和CH₄在煤表面竞争吸附机理[J].*西安科技大学学报*,2018,38(6):878-886,918.
LIN Baiquan, LI Yong, YANG Kai, *et al.* Competitive adsorption mechanism of H₂O and CH₄ on coal surface[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2018, 38(6): 878-886,918.
- [59] 李树刚,赵鹏翔,潘宏宇,等.不同含水量对煤吸附甲烷的影响[J].*西安科技大学学报*,2011,31(4):379-382,387.
LI Shugang, ZHAO Pengxiang, PAN Hongyu, *et al.* Effect of moisture on adsorption of methane on coal[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2011, 31(4): 379-382,387.
- [60] 张时音,桑树勋.液态水影响不同煤级煤吸附甲烷的差异及其机理[J].*地质学报*,2008(10):1350-1354.
ZHANG Shiyin, SANG Shuxun. Influence mechanism of liquid water on methane absorption of coals with different ranks[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008(10): 1350-1354.
- [61] 倪冠华,李钊,解宏超.基于核磁共振测试的煤层水锁效应解除方法[J].*煤炭学报*,2018,43(8):2280-2287.
NI Guanhua, LI Zhao, XIE Hongchao. Experimental research on the methods to remove water blocking effect based on nuclear magnetic resonance testing[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(8): 2280-2287.
- [62] 刘谦,黄建滨,倪冠华,等.不同煤级煤液相侵入效应低场核磁共振实验研究[J].*煤炭学报*,2020,45(3):1108-1115.
LIU Qian, HUANG Jianbin, NI Guanhua, *et al.* Water blocking effect of coal seam based on low field nuclear magnetic resonance[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(3): 1108-1115.
- [63] 吴家浩.含瓦斯煤水锁效应实验研究[D].焦作:河南理工大学,2015.
WU Jiahao. Experimental study of water lock effect in coal with gas[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2015.
- [64] 陈金生,王兆丰,樊亚庆.水分自然侵入促进含瓦斯煤解吸效应实验研究[J].*中国安全生产科学技术*,2016,12(4):76-80.
CHEN Jinsheng, WANG Zhaofeng, FAN Yaqing. Experimental study on desorption promoting effect of coal containing gas by water natural invasion[J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2016, 12(4): 76-80.
- [65] LI P, DU F, WANG F, *et al.* Influence of water injection on the desorption characteristics of coalbed methane[J]. *Energy Science & Engineering*, 2020, 8(12): 4222-4228.
- [66] 路长征.水驱替煤层瓦斯机理及均匀压裂技术研究[D].徐州:中国矿业大学,2020.
LU Changzheng. Research on mechanism of coalbed gas displaced by water and uniform fracturing technology[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2020.
- [67] CHEN Xiangjun, CHENG Yuanping. Influence of the injected water on gas outburst disasters in coal mine[J]. *Nat Hazards*, 2015, 76: 1093-1109.
- [68] 肖知国,孟雷庭.煤层注水抑制瓦斯解吸效应试验研究[J].*安全与环境学报*,2015,15(2):55-59.
XIAO Zhiguo, MENG Leiting. Experimental study on the inhibitory effect of the gas desorption in the coal seam water-injection[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(2): 55-59.
- [69] 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 Zhenghua, WANG Zhaofeng, LI Qingsong, *et al.* Moisture affected to gas desorption law of No. 3 coal seam in xinjing mine[J]. *Coal Science and Technology*, 2011, 39(5): 47-50.
- [70] 伊向艺,吴红军,卢渊,等.不同矿化度水对煤层气解吸_扩散影响的实验[J].*煤田地质与勘探*,2013,41(5):33-35.
YI Xiangyi, WU Hongjun, LU Yuan, *et al.* Experimental study on the effect of salinity on coalbed methane desorption-diffusion[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2013, 41(5): 33-35.
- [71] 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 spontaneous imbibition water on gas desorption in coal[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2017, 45(1): 35-40.
- [72] 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. Impact of Injected Water on Kinetics Characteristics of Methane Desorption in Coal[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2013.
- [73] 秦玉金,苏伟伟,田富超,等.煤层注水微观效应研究现状及发展方向[J].*中国矿业大学学报*,2020,49(3):428-444.
QIN Yujin, SU Weiwei, TIAN Fuchao, *et al.* Research status and development direction of microcosmic effect under coal seam water injection[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2020, 49(3): 428-444.
- [74] NIE B, LIU X, YUAN S, *et al.* Sorption characteristics of methane among various rank coals: impact of moisture[J]. *Adsorption*, 2016, 22: 315-325.
- [75] 唐文蛟,张守玉,董建勋,等.褐煤中水分存在形式的实验研究[J].*煤炭转化*,2015,38(1):5-9,22.
TANG Wenjiao, ZHANG Shouyu, DONG Jianxun *et al.* Experimental investigation on existence form of water contained in lignite[J]. *Coal Conversion*, 2015, 38(1): 5-9,22.
- [76] LIU S, ZHANG D, LUN Z, *et al.* Occurrence of water within different rank coals: a review[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2020: 1-19[2022-09-21] <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1781979>.
- [77] ZHENG C, MA D, CHEN Y, *et al.* Pore Structure of different macroscopically distinguished components within low-rank coals and its methane desorption characteristics[J]. *Fuel*, 2021, 293:

- 120465.
- [78] 张靖. 蒸汽泡近壁面溃灭和能量转化机理的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
ZHANG Jing. Study of collapses of vapor bubbles near the wall and the mechanism of energy conversion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [79] ORTIA D, CHIU H, KIM S, *et al.* The Interplay Between Apparent Viscosity and Wettability in Nanoconfined Water[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2482(1).
- [80] 彭川, 张遂安, 王凤林, 等. 煤层气井负压排采技术潜在增产因素分析[J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(14): 166-171.
PENG Chuan, ZHANG Suian, WANG Fenglin, *et al.* Analysis of potential increasing production factors for negative pressure drainage technology in coalbed methane wells[J]. *Science Technology and Engineering*, 2019, 19(14): 166-171.
- [81] 周逸飞, 赵向锋. 负压瓦斯抽采对煤体水分影响的实验研究[J]. *华北科技学院学报*, 2015, 15(1): 11-15, 26.
ZHOU Yiefei, ZHOU Xiangfeng. Experimental study of negative pressure gas extraction influences on coal moisture content[J]. *Journal of North China Institute of Science and Technology*, 2015, 15(1): 11-15, 26.
- [82] ZHAO D, LI D, MENG Y, *et al.* Experimental Study on Methane Desorption from Lumpy Coal under the Action of Hydraulic and Thermal[J]. *Hindawi*, 2018.
- [83] 李永, 林柏泉, 杨凯, 等. 注热蒸汽后的煤体微观孔裂隙演化规律[J]. *煤炭科学技术*, 2019, 47(12): 102-108.
LI Yong, LIN Baiquan, YANG Kai, *et al.* Evolution law of microscopic pore fractures of coal after hot steam injection[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(12): 102-108.
- [84] 李惟慷, 杨新乐, 张永利, 等. 饱和蒸汽作用下煤体吸附甲烷运移产量规律试验研究[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(5): 1343-1349.
LI Weikang, YANG Xinle, ZHANG Yongli, *et al.* Experimental study on migration yield law of coal-bed methane under the condition of saturated steam[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(5): 1343-1349.
- [85] 柴琳. 煤吸附超临界状态甲烷-水蒸汽规律及注热增产机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
CAI Lin. Study on adsorption law of supercritical methane and water vapor and heat injection mechanism of ECBM[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [86] 王杰, 赵东, 蔡婷婷, 等. 结合孔隙结构分析热蒸汽对煤体瓦斯解吸的影响[J]. *矿业研究与开发*, 2021, 41(5): 113-117.
WANG Jie, ZHAO Dong, CAI Tingting, *et al.* Analysis on the influence of hot steam on coal gas desorption combined with pore structure[J]. *Mining research and development*, 2021, 41(5): 113-117.