

## 安全科学与工程



移动扫码阅读

刘军,杨通,王立国,等.煤层水锁效应的消除及其对甲烷解吸特性的影响[J].煤炭科学技术,2022,50(9):82-92.

LIU Jun, YANG Tong, WANG Liguo, et al. Study on elimination of water blocking effect in coal seam and its influence on methane desorption characteristics [J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(9): 82-92.

# 煤层水锁效应的消除及其对甲烷解吸特性的影响

刘军<sup>1,2,3</sup>,杨通<sup>1</sup>,王立国<sup>1,2</sup>,陈向军<sup>1,2,3</sup>

(1.河南理工大学 安全科学与工程学院,河南 焦作 454003;2. 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室,河南 焦作 454003;  
3. 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 454003)

**摘要:**为研究气润湿反转剂对缓解煤层水锁效应,提高煤层瓦斯解吸速度,采用气润湿反转技术改变煤体的润湿性、降低煤体表面自由能,进而提高瓦斯抽采效率。以0,0.2%,0.5%,0.8%,1%和1.5%的质量分数对2种气润湿反转剂进行稀释,制备出不同浓度的气润湿反转剂溶液,并将其对煤样进行处理。首先利用接触角测量仪对煤样进行接触角和表面张力的测定,验证两种表面活性剂的基本特征。然后,在不同吸附平衡压力条件下,对干燥/含水煤样的解吸量和解吸速率进行测定,对比气润湿反转剂处理前后的效果差异;同时利用解吸公式进行解吸量的拟合,得到极限解吸量和拟合度大小。研究结果表明:随着表面活性剂浓度的增加,煤样表面接触角逐渐增加、溶液表面张力逐渐减小。在气润湿反转剂浓度达到0.5%时,实现了煤体表面润湿性的由亲水性向疏水性的转变,且具有较低的表面张力。在2种表面活性剂中,均具有疏水和低表面张力的特点,符合气润湿反转剂的基本特征;在干燥和含水煤样中,经过气润湿反转剂处理后,1 h内的解吸量和解吸速率均有所提高,其中FC117效果更佳;通过解吸公式对解吸量进行拟合,得到的极限解吸量与1 h内所测定的解吸量变化规律一致,且拟合效果较好,拟合度基本是在0.98以上。通过对气润湿反转技术消除煤层“水锁效应”、提高煤层解吸特征,增加瓦斯抽采效果提供了一定的理论基础和科学指导。

**关键词:**水锁效应;气润湿反转剂;瓦斯解吸;解吸速率;接触角

**中图分类号:**TD712      **文献标志码:**A      **文章编号:**0253-2336(2022)09-0082-11

## Study on elimination of water blocking effect in coal seam and its influence on methane desorption characteristics

LIU Jun<sup>1,2,3</sup>, YANG Tong<sup>1</sup>, WANG Liguo<sup>1,2</sup>, CHEN Xiangjun<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. State Key Laboratory Cultivation Base for Gas Geology and Gas Control, Jiaozuo 454003, China; 3. Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean High Efficiency Utilization, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract:** In order to study the effect of gas wettability reversal agent on alleviating the water blocking effect of coal seam and improving the gas desorption effect, the gas wettability reversal technology was used to change the wettability of coal body, and reduce the free energy of coal body surface, thereby improving the effect of gas drainage. The two kinds of gas wetting reversal agents were diluted with mass fractions of 0, 0.2%, 0.5%, 0.8%, 1% and 1.5% to prepare gas wetting reversal agent solutions with different concentrations and they were used for coal samples for processing. Firstly, the contact angle and surface tension of coal samples were measured by contact angle measur-

收稿日期:2021-10-02      责任编辑:常琛      DOI:10.13199/j.cnki.cst.2020-1634

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874122, 51704100),河南省重点研发与推广专项资助项目(202102310545)

作者简介:刘军(1981—),男,河南修武人,副教授,硕士生导师,博士。E-mail:liujun5027@163.com

通讯作者:杨通(1995—),男,山西运城人,硕士研究生。E-mail:957227534@qq.com

ing instrument to verify the basic characteristics of two kinds of surfactants. Then, the desorption capacity and desorption rate of the dry/water-bearing coal samples were measured under different adsorption equilibrium pressure conditions, and the effect difference before and after treatment with the gas wetting reversal agent was compared. At the same time, the desorption formula was used to fit the desorption quantity, and the limit desorption quantity and fitting degree were obtained. The results show that with the increase of surfactant concentration, the surface contact angle of coal sample increases gradually and the surface tension of solution decreases gradually. When the concentration of gas wetting reversal agent reaches 0.5%, the wettability of coal surface changes from hydrophilicity to hydrophobicity, and the surface tension is low. The two kinds of surfactants have the characteristics of hydrophobicity and low surface tension, which are in line with the basic characteristics of the gas wetting reversal agent. In the dry and hydrous coal samples, the desorption capacity and desorption rate were improved within 1 hour after treatment with the gas wetting inversion agent, of which FC117 has a better and more significant effect. By fitting the desorption amount with the desorption formula, the obtained limit desorption amount is consistent with the variation law of desorption amount measured within 1 hour, and the fitting effect is better, and the fitting degree is basically above 0.98. Through the evaluation of desorption characteristics of coal samples before and after the treatment of gas wetting reversal agent, it provides a certain theoretical basis and science for the gas wetting inversion technology to eliminate the "water lock effect" of the coal seam, and improves the desorption characteristics of coal seam and increasing gas extraction effect.

**Key words:** water lock effect; gas wetting reversal agent; desorption amount; desorption rate; contact angle

## 0 引言

我国作为世界上已知的第三大煤层气储量国,总量约 $3.7 \times 10^{13} \text{ m}^3$ ,拥有庞大的煤层气资源<sup>[1-2]</sup>。然而,我国煤层“三低一强”——低压力、低渗透率、低饱和度及非均质性强的特征导致瓦斯采前抽采困难<sup>[3-4]</sup>。目前,多数高瓦斯突出矿区采用水力压裂<sup>[5-6]</sup>、水力割缝<sup>[7-9]</sup>、水力挤出<sup>[10]</sup>以及水力冲孔<sup>[11-12]</sup>等水力措施作为一种增加煤层透气性、提高抽采效果的技术措施。

由于毛细管力引起水锁效应的产生,在水力化措施研究与应用过程中,在一定程度上抑制瓦斯抽采。从水锁机理上进行分析,含瓦斯煤为水锁效应提供了自然条件、物质条件和压力条件<sup>[13]</sup>。胡友林<sup>[14-16]</sup>、吴家浩<sup>[17]</sup>等通过试验对不同含水率煤样的解吸时间与渗透率的变化情况进行评价,从中分析煤层气储层水锁损害机理;宋金星等<sup>[18-19]</sup>提出压裂液中加入亲水性表面活性剂,减小压裂液与煤表面的接触角,降低毛管压力,增强压裂液的可排性,进而减缓水锁效应。然而,亲水型表面活性剂仅能在一定程度上减小毛细管力,并未消除毛细管力产生的阻碍作用,甚至实现将毛细管力由阻力向助力的转变,进而促进瓦斯的抽采;同时,对于孔径较小的微孔及纳米级的孔径而言,其产生的毛细管力仍较大,不利于瓦斯抽采。

在凝析气藏领域,LI等<sup>[20]</sup>,FENG等<sup>[21]</sup>,FAHES等<sup>[22]</sup>将气润湿反转剂用于解决凝析气藏出现的水锁损害,岩心润湿性实现了反转,由优先液湿转变为疏油疏水的优先气湿,且渗透率大幅度提高,为提高气井产量提供了重要的理论依据。通过利用

气润湿反转技术将固体表面润湿性进行改变,消除毛细管力产生的水锁损害,进而增加气井产量。相比于凝析气藏的储层特征,煤层是孔隙结构更加复杂、渗透性更低的多孔介质;同时,煤体又具有亲水性的特征。在水力压裂过程中外在水进入煤体后,产生的水锁伤害更加严重。因此,采用气润湿反转技术提高煤层瓦斯抽采效果具有一定的借鉴性和可行性。

鉴于此,笔者引入气润湿反转技术,优选具有疏水性、低表面张力的气润湿反转剂,通过接触角和表面张力的测定,直观地验证表面活性剂处理前后的效果转变。然后测定1 h内不同甲烷平衡压力下干燥/含水煤样的甲烷解吸量和解吸速率,定量地分析气润湿反转消除水锁效应的影响效果。利用解吸公式进行拟合,预测极限解吸量,且拟合效果良好。揭示气润湿反转剂在防水锁增产的作用机理,为我国煤层瓦斯“增透促抽”技术提供一定的理论依据和指导。

## 1 气润湿反转技术的作用机理

气润湿反转剂具有疏水、低表面能的特征,通过物理吸附的形式附着在煤体表面,降低了煤体表面张力、增加接触角至90°以上,改变煤体表面特征,实现煤体表面润湿性的反转,进而消除水锁损害。毛细管力是评价水锁损害严重程度的关键指标,外来流体进入煤体等多孔介质后,毛细管力的大小和方向影响着水锁的严重程度以及返排过程中瓦斯的抽采难易。其中,毛细管压力表达式:

$$P_c = 2\sigma \cos \theta / r \quad (1)$$

式中, $P_c$ 为毛细管压力,Pa/cm;  $\sigma$ 为表面张力,mN/cm;  $\theta$ 为接触角,(°); $r$ 为毛细管半径,cm。

式(1)可知,毛细管半径作为煤体的固有特征,难以改变;利用表面活性剂可以实现煤体张力和接触角的改变。接触角和表面张力是影响毛细管力大小和方向的关键因素。润湿性的变化情况可以通过对接触角和表面张力的测定直观地呈现出来。

气润湿反转技术消除煤层水锁效应,增加瓦斯抽采效果的原理如下:由表面物理化学理论可知,固体的表面能越高,越容易被液体所润湿<sup>[23-24]</sup>;同时,表面自由能的大小也体现了固体表面吸附能力的强弱,表面能越高,其表面的吸附能力越强<sup>[25-27]</sup>。具有疏水、低表面能特征的气润湿反转剂分子中包含亲水性的羟基( $-OH$ )和憎水性的高分子化合物氟碳烷基( $-CF$ )。其中,亲水性的羟基( $-OH$ )通过物理吸附的形式附着在煤体表面,而憎水性的氟碳烷基( $-CF$ )朝向远离煤体表面的方向。气润湿反转剂分子在煤体表面的吸附,降低了煤体表面自由能,减弱了煤体表面对瓦斯的吸附能力,增加了游离瓦斯量;同时,由于煤体表面润湿性由液润湿转变为气润湿,毛细管力产生的方向发生变化,实现了“反毛细管效应”,从而由阻力变成动力,促进瓦斯的抽采。

## 2 试验材料与处理

### 2.1 试验材料

选用的煤样取自晋城玉溪煤矿,其最大原始瓦斯含量为 $18.53\sim25.59\text{ m}^3/\text{t}$ ,最大原始压力位 $1.76\sim2.90\text{ MPa}$ ,煤层的透气性系数为 $0.134\sim0.26\text{ m}^2/(\text{MPa}^2\cdot\text{d})$ ,百米钻孔自然初始瓦斯涌出强度为 $0.0559\sim0.0910\text{ m}^3/(\text{min}\cdot\text{hm})$ ,钻孔自然瓦斯流量衰减系数为 $0.042\sim0.046\text{ d}^{-1}$ 。利用不同孔径大小的标准筛进行筛分,筛选出粒度大小为200目以下的煤粉用于煤样片的制备;筛选出粒度大小为60~80目的煤样,用于煤样的工业分析试验和解吸试验。煤样工业分析参数见表1。

表1 煤样工业分析

Table 1 Proximate analysis of coal samples %

煤样	工业分析			
	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$
玉溪矿	2.37	14.28	8.07	75.28

笔者在前期进行不同类型表面活性剂的筛选,优选出具有疏水、低表面能的气润湿反转剂<sup>[28]</sup>。为进一步研究气润湿反转剂处理前后对煤体解吸特性的影响,在本文中采用的表面活性剂包括全氟烷基季胺碘化物(FC134)和氟碳表面活性剂(FC117)。

### 2.2 试验装置

试验装置包括JMBJS20002型电子天平、压力机(自制)、电热鼓风干燥箱、JC2 000C1型接触角测量仪、含瓦斯多元气体置换系统。JMBJS20002型电子天平用于称量出质量为0.5 g的煤粉,确保压制出的煤样片形状、大小一致。压力机用于煤样片的压制工作,压力载荷设置为120 kN,稳压30 min,制成直径为25 mm,厚度为5 mm的煤样片<sup>[29]</sup>。电热鼓风干燥箱用于煤样片和颗粒煤(60~80目)的干燥,其温度设置范围为0~400 °C。JC2 000C1型接触角测量仪包括样品台、成像系统以及计算机与相应的检测软件系统,可实现接触角和表面张力的精准测量。含瓦斯多元气体置换系统包括3套独立的煤样室以及对应的传感器、参考罐、气瓶、真空泵、计算机与相应的软件系统。

### 2.3 接触角与表面张力测试

通过JC2000C1型接触角测量仪及其分析系统,如图1所示,利用躺滴法测定2种气润湿反转剂在不同浓度梯度下处理后煤样的接触角以及利用悬滴法对表面活性剂溶液的表面张力进行测定<sup>[30]</sup>。其中,表面活性剂的浓度依次为0、0.2%、0.5%、0.8%、1.0%和1.5%。



图1 JC2000C1型接触角测量仪

Fig.1 JC2000C1 contact angle meter

采用躺滴法进行接触角的测定时,为了避免水对气润湿反转剂反转结果的影响,首先利用喷散法将不同浓度的表面活性剂溶液喷洒在煤样片表面,放置在105 °C鼓风干燥箱中干燥24 h以上,直至煤样质量不再变化,取出冷却备用<sup>[31]</sup>。同时,将剩余的表面活性剂溶液按照上述的操作,将不同浓度表面活性剂处理后的煤样按照浓度大小的不同进行排序,并贴上表面活性剂种类和浓度的标签,以便表面张力的测定和记录。

### 2.4 气润湿反转前后瓦斯解吸特征测试

为了进一步研究气润湿反转剂对煤体解吸效果的影响,利用含瓦斯多元气体置换系统对气润湿反转剂消除煤层水锁效应、提高瓦斯抽采效果进行定

量研究,具体试验步骤:

1)首先将取自玉溪煤矿煤样进行破碎,筛选出60~80目的颗粒煤6份。

2)选择3份煤样,分别浸泡在蒸馏水、FC117和FC134表面活性剂溶液中,浸泡48 h;然后放置在105 °C鼓风干燥箱中干燥48 h以上,直至煤样质量不再变化,取出冷却备用。

3)检查含瓦斯多元气体置换系统中煤样室及管路的气密性、传感器与软件系统的运行情况,确保整个系统能够正常工作。

4)将煤样装进煤样罐,联通煤样罐与真空泵系统,进行抽真空工作24 h,抽至20 Pa以下。

5)抽真空结束之后,首先进行甲烷平衡压力为0.5 MPa的充气工作,吸附时间12 h以上,且2 h内煤样罐中压力不发生变化。

6)将解吸仪连接煤样罐的出口阀,打开出口阀,当瓦斯压力降至0.01 MPa以下,开始解吸工作,刚开始每分钟记录1次读数,30 min以后,解吸量减小,每5 min记录1次读数,共记录1 h的读数。

7)依此类推进行甲烷平衡压力为1.0,1.5,2.0和2.5 MPa的充气工作,重复步骤5)和6)。

8)选择步骤1)的另外煤样3份,称量完全干燥条件下的煤样质量,计算其含水率为1%条件下的质量。分别浸泡在蒸馏水、FC117和FC134表面活性剂溶液中,浸泡48 h;然后放置在60 °C鼓风干燥箱中干燥48 h,称量煤样质量,观察是否达到预定含水质量。若离预定质量较近时,每隔30 min,称量一次,直至达到预定的含水质量,取出冷却备用。

9)参照干燥煤样解吸步骤,重复步骤3)~7)。

### 3 试验结果及分析

#### 3.1 接触角与表面张力测试结果与分析

##### 3.1.1 接触角测试结果与分析

将经过不同浓度表面活性剂处理后的煤样片依次放置在接触角测量仪的样品台,采用蒸馏水作为滴定溶液,分别测定其接触角,如图2所示。

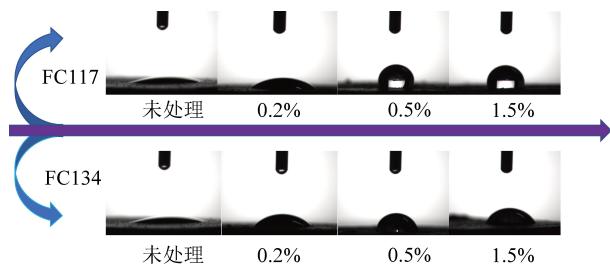


图2 接触角的测定

Fig.2 Measurement of contactangle

如图2所示,FC117和FC134两种表面活性剂均实现了煤体润湿性的反转。当表面活性剂浓度从0增加至0.5%时,接触角逐渐增加,并在溶液浓度为0.5%时,润湿性由液润湿向气润湿的转变(接触角>90°);表面活性剂溶液浓度继续增加,接触角不再增加,维持在一个相对稳定的范围,甚至出现小幅度地下降。出现煤样接触角变化规律的主要原因为

1)当表面活性剂浓度从0增加至0.5%时,FC117和FC134两种表面活性剂处理后的煤体表面接触角增加速率较快。在该阶段,表面活性剂分子较少,能够有序的吸附在煤体表面,表面活性剂分子中的亲水基团朝着在煤体表面的方向吸附;疏水基团朝着远离煤体表面的方向,并将抑制周围水分子在煤体表面的吸附。随着表面活性剂浓度的增加,煤体表面吸附的表面活性剂分子逐渐增加,疏水基团在煤体表面抑制水分子的能力逐渐提高,煤体表面接触角也逐渐增大。

2)当表面活性剂浓度等于0.5%时,煤体表面吸附的表面活性剂分子趋于饱和,疏水基团在煤体表面抑制水分子的能力达到顶峰,煤体表面接触角也逐渐达到最大值;若继续增加表面活性剂浓度,多余的表面活性剂分子与正常吸附在煤体表面活性剂分子发生紊乱,疏水基团之间产生吸附、缠绕,使得多余表面活性剂分子中的亲水基团朝向背离煤体表面的方向,对水分子产生吸附作用,进而降低了煤体表面疏水能力,煤体表面接触角会产生小幅度地降低。

##### 3.1.2 表面张力测试结果与分析

将经过不同浓度表面活性剂溶液分别装至用于滴定装置的注射器中,利用悬滴法对表面活性剂溶液进行表面张力的测定。每次滴定工作结束之后使用蒸馏水进行多次冲洗,避免测定溶液对待测溶液的结果产生影响,见表2。

表2 表面张力的测定

Table 2 Measurement of surface tension

表面活性剂 浓度/%	表面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )	
	FC117	FC134
0	73.00	73.00
0.2	23.124	19.07
0.5	22.052	16.318
0.8	22.013	15.689
1.0	21.513	15.452
1.5	20.257	14.624

由表2可知,随着FC117和FC134两种表面活性剂溶液浓度的增加,溶液的表面张力先迅速降低,

再逐渐趋于稳定。当表面活性剂浓度从0增加至0.2%时,表面张力从初始的73 mN/m分别降至23.124 mN/m和19.07 mN/m,表面张力大幅度地降低;当表面活性剂浓度从0.2%增加至1.5%时,表面张力变化幅度较小,保持着较小程度的降低,并趋于稳定。

综上分析,对FC117和FC134两种表面活性剂从接触角和表面张力两个方面进行性能测定,两种表面活性剂均具有疏水性、低表面张力的性能,符合预期的效果。其中,当两种表面活性剂溶液浓度为0.5%时,可以实现煤样表面润湿性的转变,并具有较低的表面张力。因此,在后续的煤样解吸试验中,可将溶液浓度为0.5%的表面活性剂作为对解吸试验所用的煤样进行处理的最佳使用浓度。

### 3.2 干燥煤样解吸特征的结果与分析

根据2.4节试验步骤中的2)~5),其中,2种表面活性剂溶液的使用浓度设置为0.5%。依次对气润湿反转剂处理前后的煤样进行不同吸附平衡压力条件下的吸附试验。根据《煤的甲烷吸附量测定方法》,计算充入煤样罐中的甲烷量 $Q_{ci}$ 和吸附平衡后剩余空间的游离甲烷量 $Q_{di}$ ,其表达式分别为

$$Q_{ci} = \left( \frac{P_{1i}}{Z_{1i}} - \frac{P_{2i}}{Z_{2i}} \right) \frac{273.2V_0}{273.2+t_1 \times 0.101325} \quad (2)$$

$$Q_{di} = \frac{273.2V_d P_i}{Z_i (273.2+t_3) \times 0.101325} \quad (3)$$

式中, $Q_{ci}$ 为充入煤样罐的甲烷标准体积,cm<sup>3</sup>; $P_{1i}$ , $P_{2i}$ 分别为充气前后参考罐内绝对压力,MPa; $Z_{1i}$ , $Z_{2i}$ 分别为 $P_1$ , $P_2$ 压力下及 $t_1$ 时甲烷的压缩系数,1/MPa; $t_1$ 为室内温度,℃; $V_0$ 为参考罐及连通管标准体积,cm<sup>3</sup>; $V_d$ 为剩余体积,cm<sup>3</sup>; $t_3$ 为试验温度,℃;

充入煤样罐的甲烷量扣除煤样罐中剩余体积的游离甲烷量即为压力段内煤样吸附甲烷量 $\Delta Q_i$ :

$$\Delta Q_i = Q_{ci} - Q_{di} \quad (4)$$

每克煤压力段内的吸附量为

$$X_i = \frac{\Delta Q_i}{G_r} \quad (5)$$

式中, $G_r$ 为煤样可燃物质量,g。

通过计算得到气润湿反转剂处理前后干燥煤样在不同吸附平衡压力条件下的吸附量,如图3所示。

由图3可知,随着甲烷吸附平衡压力的增加,气润湿反转剂处理前后煤样的吸附量均逐渐增加,且增加量均呈现逐渐减小趋势。经过气润湿反转剂FC117和FC134处理后的煤样吸附量始终小于未处理的煤样。其中,产生该现象的原因主要为:一方面,气润湿反转剂分子自身占有一定的

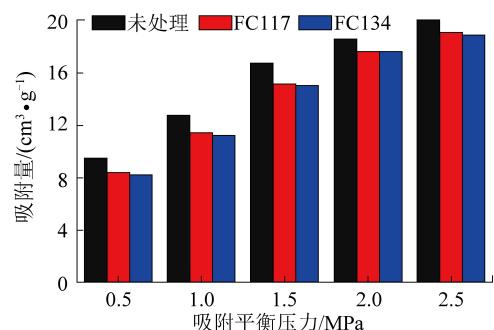


图3 干燥煤样吸附量

Fig.3 Adsorption quantity of dry coal samples

体积,随水溶液一同进入煤体内部。在干燥过程中,水分通过蒸发作用排出煤体,而气润湿反转剂分子则滞留在煤体内部,进而减小甲烷分子的吸附空间;另一方面,气润湿反转剂具有低表面张力的特性,在吸附在煤体内部孔隙裂隙的表面,降低其表面自由能,减小对甲烷分子的吸附能力,进而使得吸附量下降。

由数学中的不定式性质可知,若在相同的吸附量的条件下,未处理煤样的解吸量和解吸速率小于处理后的煤样,则表明处理后的煤样解吸效果较好;而实际的吸附试验中,气润湿反转剂处理前煤样的吸附量大于处理后煤样的吸附量,则表明气润湿反转剂处理后的煤样解吸率更高、解吸效果更加显著。为了定量的分析气润湿反转剂对煤样解吸效果的影响,在下述进行的解吸量和解吸速率的比较中,均假定在相同的吸附量条件下进行定量比较。

为了得到气润湿反转剂处理前后干燥煤样的解吸规律,根据2.4节试验步骤中的5)~7),依次对不同吸附平衡压力条件下的煤样进行解吸试验,如图4所示。

由图4a可知,随着甲烷吸附平衡压力的增加,3种处理方式的煤样解吸量均逐渐增加,且增加量均呈现逐渐减小趋势。经过气润湿反转剂FC117和FC134处理后的煤样解吸量始终大于未处理的煤样。在甲烷吸附平衡压力为0.5 MPa条件下,表面活性剂FC134的表现更加优异;在其余的甲烷吸附平衡压力,表面活性剂FC117的效果均更加显著。

对干燥煤样进行解吸试验的测定,其目的主要是从定量的角度分析气润湿反转剂通过降低煤体表面自由能,增加游离瓦斯量,进而促进瓦斯解吸。其中,在不同吸附平衡条件下,气润湿反转剂处理后的煤样解吸量均有所增加,增长率基本上呈先增加再降低的趋势。在吸附平衡压力达到1.5 MPa时,增长率达到最大值,分别达到近48%和34%,见表3。

表3 干燥煤样解吸量的增长率

Table 3 Growth rate of desorption for dry coal samples

平衡压力/MPa	解吸量增长率/%	
	FC117	FC134
0.5	28.910	31.754
1.0	38.172	26.750
1.5	47.973	33.446
2.0	38.040	16.580
2.5	33.075	14.987

低表面能是表面活性剂促进甲烷解吸的重要特征,其作用原理为:具有低表面自由能的表面活性剂分子通过物理吸附的方式有序的吸附在煤体内部的孔隙、裂隙表面,降低煤体表面甲烷的吸附能力,增加游离瓦斯量。同时,煤体表面吸附能力的下降,减弱瓦斯流动过程中的阻力,有利于甲烷的解吸和运移。

甲烷气体在煤体内部孔隙、裂隙中解吸和运移过程中,主要受到煤体表面自身产生的摩擦阻力和气体本身解吸产生的动力共同作用。当甲烷吸附平

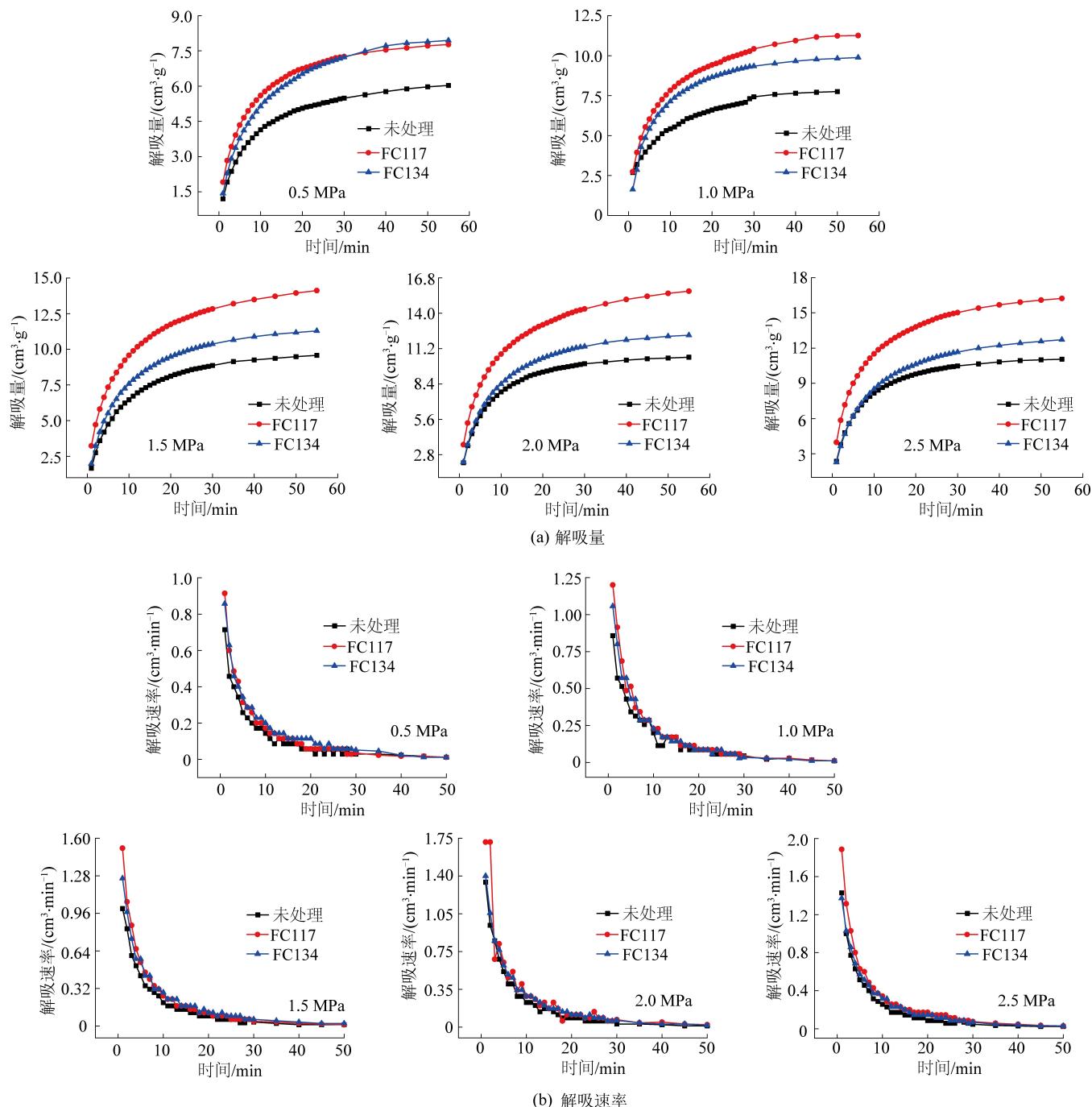


图4 在1 h内干燥煤样的解吸规律

Fig.4 Desorption law of dry coal samples within 1 hour

衡压力较小时,煤体表面的摩擦阻力占主导作用。表面活性剂通过物理吸附的方式吸附在煤体表面,降低了煤体表面的吸附能力,增加了游离瓦斯量和气体在煤体表面运移的流平性。因此,当吸附平衡压力处于0.5~1.5 MPa时,随着平衡压力的增加,表面活性剂处理后的煤样解吸量增长率呈现增加的趋势。当吸附平衡压力处于1.5~2.5 MPa时,气体本身产生的动力占主导作用。随着吸附平衡压力的增加,甲烷解吸产生的动力逐渐增强,未处理的煤样受摩擦阻力产生的影响逐渐减小,因此,气润湿反转剂处理后的煤样解吸量增长率呈现逐渐减小的趋势。

通过对干燥煤样解吸量和解吸速率的分析,经过气润湿反转剂FC117和FC134处理后的煤样解吸量和解吸速率均有所提升。定量地分析了气润湿反转剂通过物理吸附的方式吸附在煤体表面,降低煤体表面自由能,增加煤样解吸量,为气润湿反转剂提高瓦斯抽采效果提供理论依据。

### 3.3 含水煤样解吸特征的结果与分析

根据2.4节试验步骤中的8)~9),依次对气润湿反转剂处理前后的含水煤样进行不同吸附平衡压力条件下的吸附试验。利用式(2)~式(5),通过计算得到气润湿反转剂处理前后含水煤样在不同吸附平衡压力条件下的吸附量,如图5所示。

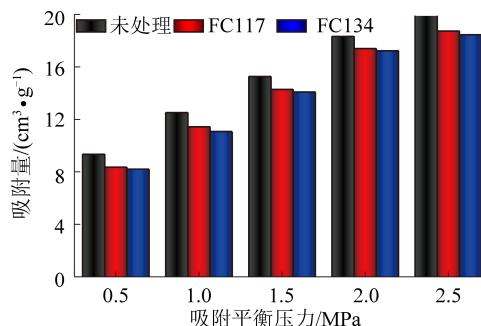


图5 含水煤样吸附量

Fig.5 Adsorption quantity of water content coal samples

由图5可知,随着甲烷吸附平衡压力的增加,气润湿反转剂处理前后煤样的吸附量均逐渐增加,且增加量均呈现逐渐减小趋势。经过气润湿反转剂FC117和FC134处理后的煤样吸附量始终小于未处理的煤样,其变化规律与干燥煤样的吸附量一致。其中,含水煤样的吸附量略小于干燥煤样的吸附量,其主要原因是在含水率为1%的煤样中,少量的水滞留在煤体内部。一方面,由于水的体积侵占了原本甲烷分子存在的空间;另一方面,由于煤样自身的亲水性,水在煤体表面的吸附能力强于甲烷气体,使

得部分吸附状态的甲烷分子被置换和驱替。因此,含水煤样的甲烷吸附量略小于干燥煤样的吸附量。

为了得到气润湿反转剂处理前后含水(1%含水率)煤样的解吸规律,依次对不同吸附平衡压力条件下的煤样进行解吸试验,通过对比干燥与含水煤样的解吸量和解吸速率,进而定量分析气润湿反转剂消除水锁效应,如图6所示。

由图6a可知,随着甲烷吸附平衡压力的增加,3种处理方式的含水煤样解吸量均逐渐增加,且增加量均呈现逐渐减小趋势。经过气润湿反转剂FC117和FC134处理后的含水煤样解吸量始终大于未处理的煤样,与干燥煤样解吸量的规律基本一致。同时,在3种不同处理方式条件下,干燥煤样的解吸量均大于含水条件下的解吸量,其结果表明在含水煤样解吸过程中存在一定程度的水锁效应。

对含水煤样进行解吸试验的测定,其目的主要是从定量的角度分析气润湿反转剂通过将煤体润湿性由亲水性转变为疏水性,消除因毛细管作用所引起的水锁效应,进而提高甲烷解吸效果。

其中,在不同吸附平衡条件下,气润湿反转剂处理后的含水煤样解吸量均有所增加,增长率基本上呈先增加再降低的趋势。在吸附平衡压力达到1.0 MPa时,水锁损害程度最大,表面活性剂消除水锁效果最好,表面活性剂增加煤样解吸量最佳,增长率达到最大值,分别达到近38%和25%,见表4。煤样解吸量的变化规律与上述3.2节干燥煤样解吸量的变化规律基本上是一致的,作用机理亦与之相同。

表4 含水煤样解吸量的增长率

Table 4 Growth rate of desorption quantity of water-content coal sample

平衡压力/ MPa	解吸量增长率/%			
	未处理	未处理(含水)	FC117	FC134
0.5	0	-8.53	12.32	2.84
1.0	0	-13.41	38.17	24.54
1.5	0	-11.64	30.75	13.06
2.0	0	-8.22	38.04	12.05
2.5	0	-5.43	33.08	14.47

由图6b可知,随着甲烷吸附平衡压力的增加,3种处理方式的含水煤样解吸速率均有所增加。经过气润湿反转剂FC117和FC134处理后的煤样解吸速率也始终大于未处理的煤样。其中,表面活性剂FC117处理后的煤样解吸速率始终保持着显著的效果。同时,由于水锁效应产生的影响,不同处理方式的含水煤样解吸速率均小于干燥煤样的解吸速率。

通过对干燥与含水煤样解吸量和解吸速率的分析,经过气润湿反转剂——FC117 和 FC134 处理后的煤样解吸量和解吸速率均有所提升,其中 FC117 的效果更加显著。同时,经过表面活性剂处理后,煤样的润湿性发生转变,水锁效应得到缓解和消除。

含水煤样的解吸量和解吸速率也均大于未处理的干燥煤样。定量地分析了表面活性剂改变煤体表面润湿性,由亲水性向疏水性转变,缓解水锁损害,进而增加煤样解吸量。

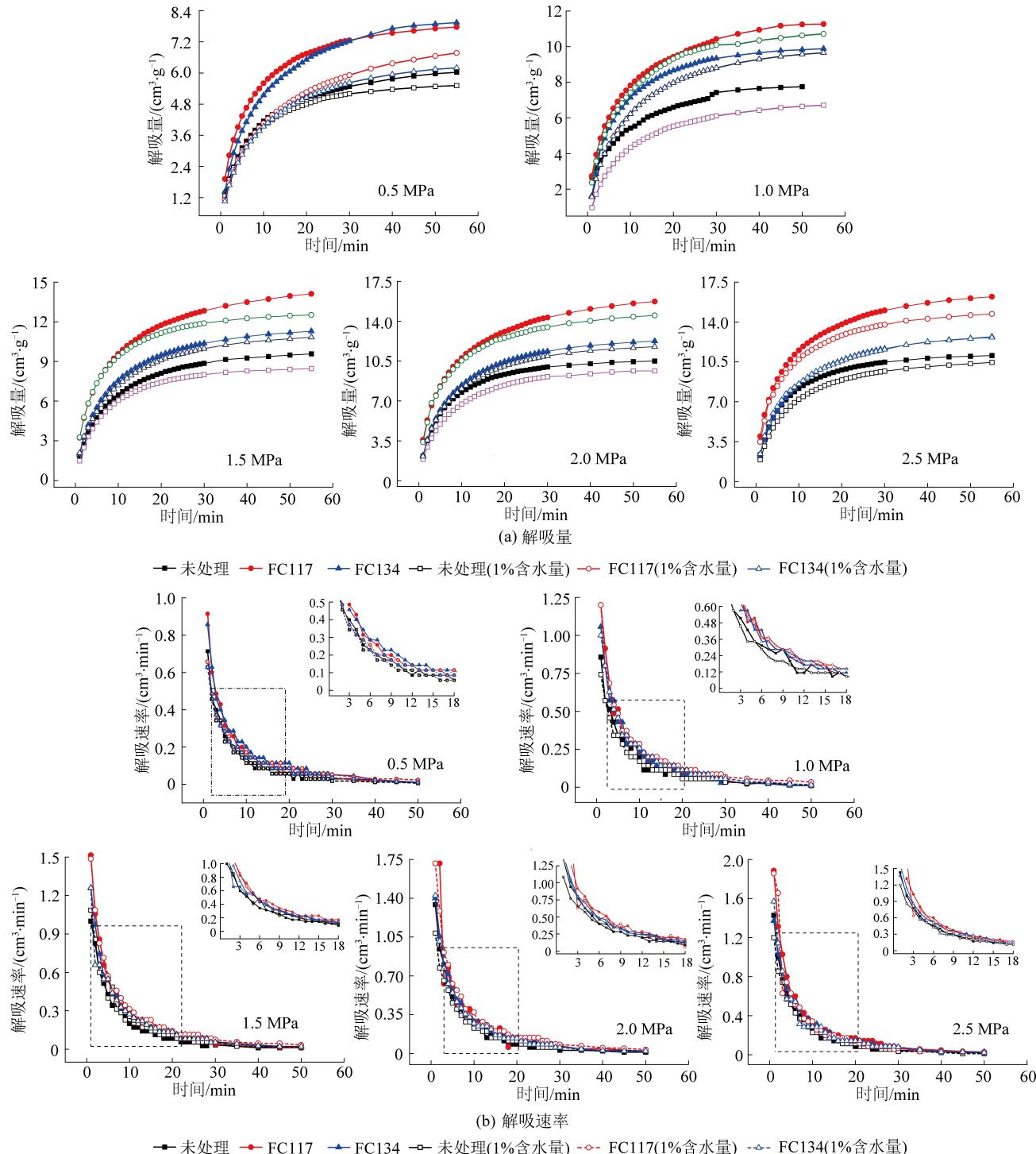


图 6 在 1 h 内含水与干燥煤样解吸规律的对比

Fig.6 Comparison of desorption law between water content and dry coal samples within 1 hour

### 3.4 气润湿反转前后煤样解吸量预测

通过上述试验数据的对比,经过气润湿反转剂

处理后,在 1 h 内煤样的解吸量和解吸速率均显著提高。为预测煤样的极限解吸量,可以根据煤样解

吸量随时间的变化规律,利用拟合曲线得到最终的解吸量。

通过利用解吸公式——王佑安式对前1个小时

的累计煤样解吸量与时间的关系曲线进行拟合,得到极限解吸量和拟合度,见表5和表6。

表5 气润湿反转前后煤样解吸量

Table 5 Coal desorption before and after gas wetting inversion

拟合关系式	煤样种类	煤样处理	不同吸附平衡压力的解吸量				
			0.5 MPa	1.0 MPa	1.5 MPa	2.0 MPa	2.5 MPa
$Q_t = \frac{ABt}{1+Bt}$	干燥	未处理	6.491	8.142	10.674	11.524	12.054
	干燥	FC117	8.311	11.991	15.049	16.711	17.196
	干燥	FC134	8.873	10.896	12.533	13.604	14.096
	含水	未处理	6.007	7.569	9.466	10.813	11.550
	含水	FC117	7.548	11.800	13.405	15.395	15.654
	含水	FC134	6.971	10.890	12.050	13.059	13.684

由表5可知,利用王佑安式拟合不同平衡压力条件下的解吸量与时间关系曲线,拟合得到累计解吸量。其中,干燥煤样的解吸量大于对应含水煤样的解吸量,气润湿反转剂处理后的煤样解吸

量大于处理前的煤样解吸量,拟合结果与1 h内解吸量的变化规律是一致的。同时,根据拟合结果可以预测气润湿反转剂处理前后的极限解吸量。

表6 拟合度( $R^2$ )

Table 6 Fitting degree( $R^2$ )

拟合关系式	煤样种类	煤样处理	不同吸附平衡压力的拟合度				
			0.5 MPa	1.0 MPa	1.5 MPa	2.0 MPa	2.5 MPa
$Q_t = \frac{ABt}{1+Bt}$	干燥	未处理	0.996	0.950	0.999	0.999	0.999
	干燥	FC117	0.994	0.986	0.990	0.990	0.990
	干燥	FC134	0.995	0.999	0.998	0.999	0.998
	含水	未处理	0.997	0.999	0.999	0.999	0.999
	含水	FC117	0.992	0.994	0.996	0.995	0.994
	含水	FC134	0.996	0.998	0.997	0.998	0.994

由表6可知,利用王佑安式拟合不同平衡压力条件下的解吸量与时间关系曲线,得到曲线的拟合度。其中,气润湿反转剂处理前后含水煤样的拟合效果最好,拟合度均大于0.99。在干燥煤样中,FC134处理后的煤样拟合度最好,不同吸附平衡压力条件下的拟合度均大于0.99;其次是未处理和FC117,拟合度也比较好,除去未处理煤样中吸附平衡压力为1.0 MPa,其余均在0.98以上。

剂浓度为0.5%时,两种表面活性剂处理后的煤样可实现润湿性的转变和表面张力大幅度地降低。将吸附解吸试验中所用的煤样在该浓度下的表面活性剂溶液中进行处理,并将其作为最佳使用浓度。

3)通过对气润湿反转剂处理前后煤样吸附量的计算,对比两种表面活性剂处理前后的煤样吸附量变化情况。其中,经过FC117和FC134处理后的干燥/含水煤样均小于未处理煤样的吸附量。

4)对经过FC117和FC134处理后的干燥/含水煤样进行解吸量和解吸速率的测定,两种表面活性剂处理后煤样的解吸效果均有显著的效果。在气润湿反转剂处理后的煤样吸附量小于未处理的,而解吸量和解吸速率大于未处理的,则表明气润湿反转剂处理后的煤样可以消除水锁效应,增加解吸率,提高解吸效果。

5)利用解吸公式对解吸量进行拟合,得到极限解吸量和拟合度。其中,采用王佑安式拟合的效果

## 4 结 论

1)分别对FC117和FC134处理后的煤样进行接触角和表面张力进行测定。其中,接触角从未处理的30°增加至90°以上,实现了煤体润湿性由亲水性向疏水性转变;表面活性剂溶液的表面张力由初始的72.8 mN/m下降至25 mN/m以下,较大幅度地降低了煤体表面张力。

2)通过接触角和表面张力的测定,当表面活性

较好,拟合度基本上都在0.98以上。

### 参考文献(References):

- [1] TANG Zongqing, ZHAI Cheng, ZOU Quanle, *et al.* Changes to coal pores and fracture development by ultrasonic wave excitation using nuclear magnetic resonance[J]. *Fuel*, 2016, 186: 571–578.
- [2] NI Guanhua, CHENG Weimin, LIN Baiquan, *et al.* Experimental study on removing water blocking effect (WBE) from two aspects of the pore negative pressure and surfactants[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 31: 596–602.
- [3] WANG Gang, LI Wenxin, WANG Pengfei, *et al.* Deformation and gas flow characteristics of coal-like materials under triaxial stress conditions [J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2017, 91: 72–80.
- [4] CAI Yidong, LIU Dameng, PAN Zhejun, *et al.* Pore structure and its impact on  $\text{CH}_4$  adsorption capacity and flow capability of bituminous and subbituminous coals from Northeast China[J]. *Fuel*, 2013, 103: 258–268.
- [5] 翟成, 李贤忠, 李全贵. 煤层脉动水力压裂增透技术研究与应用[J]. *煤炭学报*, 2011, 36(12): 1996–2001.
- ZHAI Cheng, LI Xianzhong, LI Quangui. Research and application of coal seam pulse hydraulic fracturing technology[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(12): 1996–2001.
- [6] 林柏泉, 孟杰, 宁俊, 等. 含瓦斯煤体水力压裂动态变化特征研究[J]. *采矿与安全工程学报*, 2012, 29(1): 106–110.
- LIN Baiquan, MENG Jie, NING Jun, *et al.* Research on dynamic characteristics of hydraulic fracturing in coal body containing gas [J]. *Journal of Mining&Safety Engineering*, 2012, 29(1): 106–110.
- [7] 张帅, 刘志伟, 韩承强, 等. 高突低渗透煤层超高压水力割缝卸压增透研究[J]. *煤炭科学技术*, 2019, 47(4): 147–151.
- ZHANG Shuai, LIU Zhiwei, HAN Chengqiang, *et al.* Study on coal pressure relief and permeability increase through ultra-high pressure hydraulic slotting in high outburst and low permeability coal seam[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(4): 147–151.
- [8] 徐雪战. 低透气煤层超高压水力割缝与水力压裂联合增透技术[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(7): 311–317.
- XU Xuezhan. Combined permeability enhancement technology of ultra-high pressure hydraulic slot and hydraulic fracturing in low permeability coal seam[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(7): 311–317.
- [9] 林柏泉, 吕有广, 李宝玉, 等. 高压磨料射流割缝技术及其在防突工程中的应用[J]. *煤炭学报*, 2007, 32(9): 959–963.
- LIN Baiquan, LYU Youchang, LI Baoyu, *et al.* High-pressure abrasive hydraulic cutting seam technology and its application in outbursts prevention[J]. *Journal of China Coal Society*, 2007, 32(9): 959–963.
- [10] 刘建新, 李志强, 李三好. 煤巷掘进工作面水力挤出措施防突机理[J]. *煤炭学报*, 2006, 31(2): 183–186.
- LIU Jianxin, LI Zhiqiang, LI Sanhao. Protection against outburst mechanism of hydraulic extrusion measure in the front of coal road heading face[J]. *Journal of China Coal Society*, 2006, 31(2): 183–186.
- [11] 刘明举, 孔留安, 郝富昌, 等. 水力冲孔技术在严重突出煤层中的应用[J]. *煤炭学报*, 2005, 30(4): 451–454.
- LIU Mingju, KONG Liuan, HAO Fuchang, *et al.* Application of hydraulic flushing technology in serve outburst coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2005, 30(4): 451–454.
- [12] 王恩元, 汪皓, 刘晓斐, 等. 水力冲孔孔洞周围煤体地应力和瓦斯时空演化规律[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(1): 39–45.
- WANG Enyuan, WANG Hao, LIU Xiaofei, *et al.* Spatio-temporal evolution of geostress and gas field around hydraulic punching borehole in coal seam [J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(1): 39–45.
- [13] 张国华, 鲁婷, 梁冰, 等. 基于水锁机理的瓦斯超限防治理论[J]. *黑龙江科技学院学报*, 2010, 20(2): 103–106.
- ZHANG Guohua, LU Ting, LIANG Bing, *et al.* Theory on preventing and controlling gas exceeding limit based on water blocking mechanism [J]. *Journal of Heilongjiang University of Science and Technology*, 2010, 20(2): 103–106.
- [14] 胡友林, 乌效鸣. 煤层气储层水锁损害机理及防水锁剂的研究[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(6): 1107–1111.
- HU Youlin, WU Xiaoming. Research on coalbed methane reservoir water blocking damage mechanism and anti-water blocking [J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(6): 1107–1111.
- [15] 胡友林. 沁端区块3#煤层气储层损害机理及钻井液与完井液技术研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2015.
- HU Youlin. Study of damage mechanism and drilling fluid & completion fluid technology for No. 3 Coalbed methane reservoir in Qinduan Block[D]. China University of Geosciences, 2015.
- [16] 胡友林, 刘恒, 陈军. 润湿反转剂的制备与性能评价[J]. 钻井液与完井液, 2013, 30(6): 29–32.
- HU Youlin, LIU Heng, CHEN Jun. Preparation and performance evaluation of wetting reversal agent[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2013, 30(6): 29–32.
- [17] 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, 17.
- 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.
- [18] 宋金星, 于世耀, 苏现波, 等. 表面活性剂压裂液的防水锁增产机理试验[J]. *煤田地质与勘探*, 2019, 47(2): 98–102.
- SONG Jinxing, YU Shiya, SU Xianbo, *et al.* Experimental of water unblocking stimulation mechanism on surfactant fracturing fluid[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2019, 47(2): 98–102.
- [19] 宋金星, 陈培红, 王乾. 煤储层水基压裂液用表面活性剂的筛选试验[J]. *煤田地质与勘探*, 2017, 45(6): 79–83.
- SONG Jinxing, CHEN Peihong, WANG Qian. Laboratory study on screening and optimizing surfactant of water-based fracturing fluid for coalbed methane reservoir[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2017, 45(6): 79–83.
- [20] LI Kewen, LIU Yijiang, ZHENG Hongwen, *et al.* Enhanced gas-condensate production by wettability alteration to gas wetness[J].

- Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, 78: 505-509.
- [21] FENG Chunyan, KONG Ying, JIANG Guancheng, *et al.* Wettability modification of rock cores by fluorinated copolymer emulsion for the enhancement of gas and oil recovery [J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 7075-7081.
- [22] FAHES M, Imperial C, Firoozabadi A. Wettability alteration to intermediate gas-wetting in gas/condensate reservoirs at high temperatures [Z]. SPE 96184, 2007.
- [23] 蒋官澄, 罗少杰, 魏怡君, 等. 多孔介质润湿反转为优先气湿及气体润湿性 [J]. 大庆石油地质与开发, 2012, 31(6): 84-88.
- JIANG Guanchen, LUO Shaojie, WEI Yijun, *et al.* Inverted preferential gas wet from liquid one and its wettability in porous media [J]. Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing, 2012, 31(6): 84-88.
- [24] 范文永, 舒勇, 李礼, 等. 低渗透油气层水锁损害机理及低损害钻井液技术研究 [J]. 钻井液与完井液, 2008, 25(4): 16-19.
- FAN Wenyong, SHU Yong, LI Li, *et al.* Researches on the water blocking in low permeability reservoir and minimized-reservoir-damage drilling fluid technology [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2008, 25(4): 16-19.
- [25] LIU Yijiang, ZHENG Hongwen, HUANG Guixiong, *et al.* Improving production in gas condensate reservoirs by wettability alteration to gas wetness [Z]. SPE 99739, 2006.
- [26] TANG Guoqing, FIROOZABADI Abbas. Wettability alteration to intermediate gas-wetting in porous media at elevated temperatures [J]. Transport in Porous Media, 2003, 52(2): 185-211.
- [27] ZHANG Shuo, JIANG Guancheng, WANG Le, *et al.* Wettability alteration to intermediate gas-wetting in low-permeability gas-condensate reservoirs [J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2014, 4(3): 301-308.
- [28] LIU Jun, YANG Tong, YUAN Junwei, *et al.* Study on eliminating water blocking effect in coal seams using gas wetting reversal technology [J]. ACS Omega, 2020, 47(5): 30687-30695.
- [29] 李皓伟, 王兆丰, 岳基伟, 等. 不同类型表面活性剂对煤体的润湿性研究 [J]. 煤矿安全, 2019, 50(3): 22-25.
- LI Haowei, WANG Zhaofeng, YUE Jiwei, *et al.* Study on Wettability of Coal by Different Surfactants [J]. Safety in Coal Mines, 2019, 50(3): 22-25.
- [30] 解兴智, 傅贵. 煤润湿性测量方法的探讨 [J]. 煤炭科学技术, 2004(2): 65-68.
- XIE Xingzhi, FU Gui. Discussion on coal wettability measuring method [J]. Coal Science and Technology, 2004(2): 65-68.
- [31] 郑梦浩, 王兆丰, 岳基伟, 等. 接触角测量中型煤与原煤的适用性研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2018, 14(8): 129-133.
- ZHENG Menghao, WANG Zhaofeng, YUE Jiwei, *et al.* Study on applicability of briquette and raw coal in contact angle measurement [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2018, 14(8): 129-133.