注超临界 CO_2 开发煤层气技术研究进展

孟 猛,邱正松,刘均一,黄维安,钟汉毅
(中国石油大学(华东) 石油工程学院,山东 青岛 266580)

摘 要: 为了解决传统煤层气开发工艺采收率低的问题,向煤层中注 CO_2 既可以提高采收率,又可以实现 CO_2 地质埋存,减少 CO_2 排放。从 CO_2 物性参数、煤岩微观孔隙特征、煤层渗流规律、煤岩吸附/解析附、煤岩力学稳定性和体积变形等方面,综述了国内外 CO_2 与煤层相互作用的研究进展。针对在井下 CO_2 极易达到超临界状态,结合国内外在 CO_2 气体状态下的研究方法,指出超临界状态的 CO_2 对煤层吸附-渗流-力学-变形性质的耦合影响是未来的研究方向,提出了利用注超临界 CO_2 开发煤层气需要解决的关键问题。

关键词: 超临界 CO_2; 煤层气; 微观结构; 吸附-渗流-力学; 体积变形
中图分类号: TE122 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2016)01-0187-09

Study progress of coalbed methane development technology with supercritical CO_2 injection

Meng Meng, Qiu Zhengsong, Liu Junyi, Huang Weian, Zhong Hanyi
(*School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao* 266580, *China*)

Abstract: In order to solve the low drainage recovery rate problem of the conventional coalbed methane development technique, the CO_2 injection in the seam could improve the drainage recovery rate and could realize the geological deposition of CO_2. From the CO_2 physical parameters, the micro pore features of the coal and rock, the seepage law of the seam, adsorption and solution of the coal and rock, stability of the coal and rock mechanics, the volume deformation and others, the paper stated the study progress on the interaction between the CO_2 and seam at home and abroad. According to the CO_2 easy to reach the supercritical state in the underground mine, in combination with the study methods under the CO_2 gas state at home and abroad, the paper pointed out that the CO_2 in the supercritical state affected to the coupling of the seam adsorption - seepage - mechanics - deformation property would be the future study orientation. The paper provided the key problems to be solved in the coalbed methane development with the application of the supercritical CO_2.

Key words: supercritical CO_2; coalbed methane; micro structures; adsorption-seepage-mechanics; volume deformation

0 引 言

我国埋深2 000 m以内的浅煤层气预计可采储量约10万亿 m^3,相当于11.3亿t汽油,居世界第3位[1]。同时,目前我国 CO_2 年排放量为83亿t,居世界各国之首[2]。面临如此严重的问题,利用注 CO_2 开发煤层气的技术应运而生,一方面会通过竞争置换 CH_4、降低分压等提高煤层气采收率,另一方面实现了 CO_2 的地质埋存,减少 CO_2 排放。

CO_2 注入煤层后开始流动,导致煤层孔隙流体压力和有效应力发生变化,同时 CO_2 在其波及区域内竞争吸附并置换出煤岩表面的 CH_4。CH_4 的脱附与 CO_2 的吸附导致煤岩力学强度减弱,体积膨胀,进而影响煤层的孔隙度、渗透率等物理参数,煤层渗流发生变化。因此,吸附-渗流-力学性质3个过程紧密相关,互相耦合,共同影响煤层的状态。同时在

收稿日期: 2015-09-18; **责任编辑:** 曾康生 **DOI:** 10.13199/j.cnki.cst.2016.01.032
基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(51034007,U1262202); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(10CX04010A)
作者简介: 孟 猛(1993—),男,山东聊城人,硕士研究生。Tel: 15192608353,E-mail: mmeng93@163.com
引用格式: 孟 猛,邱正松,刘均一,等. 注超临界 CO_2 开发煤层气技术研究进展[J]. 煤炭科学技术,2016,44(1):187-195.
Meng Meng, Qiu Zhengsong, Liu Junyi, *et al*. Study progress of coalbed methane development technology with supercritical CO_2 injection[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(1): 187-195.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

井下 CO_2 极易达到超临界状态，使其对煤层的影响更为显著，需进一步研究。笔者详细论述了吸附、渗流、力学、变形、微观孔隙等单一因素研究现状，以此为基础初步分析了吸附 - 渗流 - 膨胀、吸附 - 力学 - 变形、力学 - 变形 - 微观孔隙等多因素耦合效应，指出多因素耦合效应更能反应地层实际情况，需要国内外学者进一步深入研究。

1　CO_2 物性参数变化

CO_2 临界压力为 7.38 MPa，临界温度为 31.04 ℃，在井下 750 m 深可以达到超临界状态[5]（图 1）。煤层温压变化会导致 CO_2 相态转变，进而导致 CO_2 物理参数（黏度、密度等）改变。

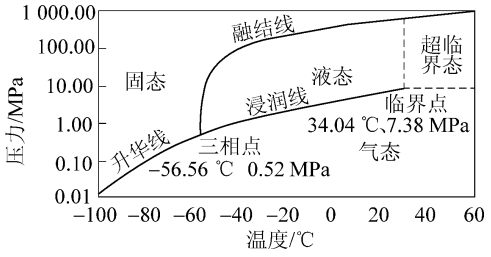


图 1　CO_2 相态示意

Fig. 1　Phase state of CO_2

对于 CO_2 物理参数的计算，有 Peng - Robinson（P - R）方程、Span - Wagner（S - W）方程、ELY 方程、Lee - Kesler 方程，文献[3-4]研究表明：S - W 方程精确性最高，其适用条件范围为：216.59 ~ 1 100 K，0 ~ 800 MPa。

2　煤岩微观孔隙

煤岩具有双重裂隙系统：裂缝和孔隙，前者是煤层气渗流通道，后者是煤层气储集场所[6]。裂缝体系主要是面割理；端割理发育于面割理之间，相对次要。孔隙体系中过渡孔（15 ~ 100 nm）和微孔（<15 nm）构成了煤岩表面吸附、毛细管凝聚和孔隙气体扩散的空间；中孔（100 ~ 5 000 nm）、大孔（5 000 ~ 20 000 nm）和超大孔（>20 000 nm）构成了气体层流、紊流流动空间，为渗透容积。微孔又细分为微孔、亚微孔和极微孔，为煤岩微观孔隙表面积的主要贡献部分[7-8]。煤岩的微观孔隙表征需要气体吸附法（0.1 ~ 10 nm）、压汞法（3 ~ 400 000 nm）和 CT 扫描法（>400 μm）共同表征。

3　煤岩渗透特性

3.1　煤岩渗透率影响因素

煤层渗透特性影响因素分为外部因素和内部因素。外部因素有气体类型、应力变化、解/吸附引起的骨架收缩与膨胀；内部因素有煤岩的煤阶、湿度、有机显微组分含量、灰分含量等。

3.1.1　外部因素

对于气体类型，文献[9-13]研究指出，N_2、CH_4、CO_2 在煤岩中的渗透率依次为 $N_2 > CH_4 > CO_2$。这是由于煤岩吸附的 CO_2 量最大，引起的膨胀最大，吸附的 N_2 量最小，引起的膨胀最小。Stuart Day 等[14]研究指出，15 MPa 时煤岩吸附 CO_2 膨胀率为 1.9% ~ 5.5%，CH_4 膨胀率为 1.0% ~ 2.5%。

对于吸附引起的煤岩膨胀，M. S. A. Perera 等[15]研究指出，注入 CO_2 气体 1 h 后，煤岩渗透率即发生显著下降。注入 3 ~ 4 h 后，煤岩膨胀最大。煤岩膨胀的效果与 CO_2 相态有关，超临界 CO_2 对煤岩膨胀的影响是气态 CO_2 的 2 倍。D. Jasinge 等[16]研究指出 CO_2 在煤岩中的孔隙压力增大，会导致煤岩进一步的膨胀。

对于应力变化，一般来说，渗透率与有效应力呈负指数关系，而 V. Vishal 等[17]通过研究发现在低围压下，随着有效应力的减小，渗透率有所下降，这是由于 CO_2 导致煤岩膨胀引起的。同时多位学者[18-19]引入应力敏感系数或割理压缩系数，得出渗透率与有效应力的关系，并对试验规律给出了合理解释。此外，有学者还研究了煤岩在变形破坏过程中的渗透率变化规律，文献[20-22]研究了煤岩全应力 - 应变过程中的渗透特性，表明煤岩的渗透率 - 应变曲线与应力 - 应变曲线有相似的变化规律，且渗透率表现出应变滞后性。

国内学者的研究多局限于气体状态，超临界状态下的渗流规律只有少数学者进行了探索性试验。孙可明等[23]研究了超临界 CO_2 在煤岩中渗透变化规律，发现渗透率与有效应力和温度均呈负指数关系，与孔隙压力呈正指数关系，超临界 CO_2 对提高煤层渗流性具有良好的效果。文献[24]指出，低于超临界温度时，渗透率随温度的增加呈正指数递增，高于超临界温度时呈递减规律。杨涛[25]研究发现，煤岩渗透率随孔隙压力呈抛物线变化规律，当煤岩经过超临界 CO_2 处理后，在低体积应力下，渗透率随孔隙压力呈线性增长，在高体积应力下，恢复抛物线变化规律。由此可见，在超临界状态下的渗流规律并未达到共识，需要进一步的研究。

3.1.2　内部因素

随着煤阶的上升，渗透率下降。因为随着煤变

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

质程度增大,煤的小孔和微孔增多。湿度的减小会导致煤岩渗透率增大。有机显微组分中镜质组与孔隙度呈负相关,惰质组呈正相关[26]。同时随着灰分含量的上升,煤岩渗透率下降[27]。

3.2　超临界 CO_2对煤岩渗透性的影响

3.2.1　增渗

1) 萃取煤中低分子有机物。超临界 CO_2可以萃取煤中的低分子化合物[27],如正构烷烃和多环芳香化合物,增大了孔隙通道,促进 CO_2驱替 CH_4[28]。煤中的低分子化合物可能有 3 种赋存形式: 游离态,充填在煤的孔隙之中; 吸附态,吸附在煤的孔隙之中; 共溶态,溶解在煤的大分子网络结构之中。游离态和吸附态易被萃取,而共溶态不易被萃取[29]。

2) 碳酸溶蚀煤岩。CO_2进入煤岩中,会与煤岩中的残余水或者地层水形成碳酸,溶蚀煤岩骨架,增大孔隙空间[30]。

3.2.2　减渗

1) 煤岩膨胀。煤岩吸附气体后会发生膨胀,减小孔隙空间,降低渗透率。

2) 颗粒残留。超临界 CO_2萃取的小分子有机物或者碳酸溶蚀物,残余在煤岩孔隙,导致渗透率降低[31]。

3.3　煤岩渗透率模型

目前常用的煤岩渗透率的模型有 Seidle – Huitt Model,Palmer – Mansoori Model,Shi – Durucan Model。S – H 模型是煤岩原始孔隙度、Langmuir 应变曲线常量和压力的函数; P – M 模型基于应变,反映了煤岩膨胀/收缩时渗透率与煤岩力学性质的关系; S – D 模型基于应力,反映了煤岩体积变化和层理、孔隙的压缩性所引起的有效水平应力的变化[32 – 34]。

4　煤岩吸附能力

煤与气体分子之间的吸附为物理吸附,没有电子转移,化学键的生成与破坏,起作用的是范德华引力,具体分为色散力和诱导力。由于 N_2、CO_2、CH_4气体分子偶极率为 0,故与煤的取向力为 0。张时音等[35]通过计算分子间的作用力,表明干煤样与气体分子间的作用力远大于气体分子之间作用力。

CO_2在煤岩中的吸附分为 3 种形式: 吸附在微孔表面上(直径 < 2 nm) ,自由存在于孔隙中,溶解到煤岩基质或煤层孔隙里的地层水中。吸附态占 70% ~ 95%,自由态占 10% ~ 20%,溶解态很少。具体比例取决于煤层的地质环境、变质程度等因素。

4.1　煤样吸附的影响因素

影响煤吸附的外部因素有气体类型和温压条件; 内部因素有煤岩煤阶、湿度、有机显微组成等。

4.1.1　外部因素

1) 气体类型。煤岩表面上气体分子的力场是不饱和的,因此煤岩具有吸附气体的能力。煤岩对不同气体的吸附量不同,原因在于: ①煤岩对气体的吸附热越大,吸附强度也就越大,吸附热大小为: $H_2O(g) > CO_2 > CH_4 > N_2$; ②气体沸点越高,色散力和诱导力越高,电离势和极化力也就越大,吸附势阱 E_a越深,吸附性就越强[36]。气体沸点大小为: $CO_2 > CH_4$; ③气体分子的热运动越剧烈,黏度越小,吸附的几率越小[37]。热剧烈程度大小为: $CO_2 < CH_4 < N_2$; ④CO_2为直线型分子,分子直径小于 CH_4,更易进入煤岩中纳米级和微米级孔隙中; ⑤根据 Reucroft 的热动力学膨胀理论,当气体的溶解系数 δ 与大分子网络结构体的溶解系数 δ 越相近,吸附量越大[37]。在 55 ℃ 和 15 MPa 下, $\delta_{co_2} \approx 11.64\ (J/cm^3)^{0.5}$, $\delta_{N_2} \approx 9.082\ (J/cm^3)^{0.5}$,前者更接近煤岩的溶解系数; ⑥根据分子间作用力理论,计算出煤基质与 N_2、CH_4、CO_2的范德华力分别为 – 0.711 3、– 1.242 2、– 1.382 4 kJ/mol。因此,吸附能力 $CO_2 > CH_4 > N_2$。

2) 温压条件。文献[39 – 40]研究指出,煤吸附气体的能力,非超临界状态下随着压力上升,吸附能力开始上升,超临界状态下,随着压力升高,出现一个极大值,随后下降。Krooss 等[41]研究指出,在低压下,煤的吸附能力随温度的升高而降低,高压下温度的影响比较复杂。Jun – Seok Bae[42]研究了高压下煤吸附 CH_4和 CO_2的能力,发现随着温度的上升,吸附极大值出现的压力降低。国内学者方面,白书培[43]研究了近临界区域二氧化碳在微孔、中孔、大孔 3 种有代表性的吸附剂上的吸附行为,从实验条件建立到数据处理,都提出了可靠的研究方法。杨兆彪等[44]研究了超临界条件下的甲烷和二氧化碳在煤岩上的吸附行为,与国外学者结果相一致。

4.1.2　内部因素

1) 煤阶。煤阶影响机理不明确,文献[45]指出,甲烷的吸附量随煤阶呈“U”字型发展,在高挥发烟煤或含碳量 89% 附近(气煤) 出现最低值。Rich–

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

ard 等[46] 发现随着煤阶的上升，CO_2 和 CH_4 最大吸附量会降低。

2) 有机显微组分。随着镜质组含量的上升，煤的吸附能力增大。

3) 湿度。随着湿度的增大，煤岩吸附量减少，当湿度增大到一定程度，吸附量不再减少，这时的湿度认为是煤岩最大吸附水量。

湿度的升高会导致煤样吸附能力的下降，但当湿度增大到一定程度，吸附能力不再下降，该程度与煤阶有关。对此，B. M. Krooss 等[41] 给出了合理解释，桑树勋指出极性水分子与煤基质之间的吸附力以 Keeson 力为主，它要比气体分子与煤基质之间的 London 力和 Debye 力强得多，水分子更容易占据煤岩表面吸附位。B. M. Krooss 指出水分子还导致煤岩发生膨胀，孔径变小，使煤岩基质吸附位减少。当湿度上升到一定的程度时，吸附量不再下降，因为水分子已经占据了全部的吸附位。

同时，笔者认为液态水吸附于孔隙中，对气体分子运移产生阻碍作用，使气体分子难以进入小孔隙；另外，液态水还会产生部分水锁效应，使得煤样部分微孔隙被堵塞，气体分子更加难以进入。同时，煤与水分子之间存在氢键作用，键能为 0.259 ~ 0.415 eV，大于煤与其他气体分子之间的范德华力，这些因素都导致湿煤样吸附量减少。

4.2　煤岩吸附模型

煤岩吸附气体模型，分为单分子层吸附模型、多分子层吸附模型和吸附势理论模型。单分子层吸附模型有 Langmuir 模型、Freundilich 模型、Extended - Langmuir 模型、Langmuir - Freundilich 模型、T - P 模型、Toth 吸附模型、Virial 模型和二维 ZGR - EOS 模型。多分子层吸附模型有 2 参数 BET 模型、3 参数 BET 模型；吸附势理论模 D - R 模型、改进 D - R 模型和 D - A 模型。

5　煤岩力学稳定性

CO_2 注入煤层后会对煤岩的力学性质产生影响，进而影响煤层的稳定性，造成煤层垮塌，对煤层气生产造成不良影响。

D. R. Viete 等[47] 根据格里菲斯破坏准则和吉布斯吸附方程，得出吸附相化学势与煤岩表面能之间的函数关系。研究指出，煤岩吸附气体后，吸附相化学势增大，表面能减小，最终导致强度降低。白冰等[48] 基于固体膨胀动力源理论，提出煤岩吸附 CO_2，强度降低程度较吸附 CH_4 明显。

煤岩经过气态或超临界 CO_2 处理后，力学强度会降低，具体表现为弹性模量和峰值强度的下降。Mohsen 等[49] 对超临界 CO_2 处理前后的煤岩进行不同围压下的三轴试验，得出的煤岩弹性模量和峰值强度随围压的变化规律，结果与杨永杰等[50] 研究一致，同时还证明了 CO_2 对煤岩的影响是可以恢复的。P. G. Ranjith 等[51] 利用声波发射试验，得出经过 1 MPa 的 CO_2 浸泡后的煤样裂缝形成和煤样破坏间隔要短于 CO_2 未浸泡的煤样。此外，除了 CO_2，H_2O、CH_4 和 N_2 都会导致煤岩强度的降低[52]，影响程度分别为 $H_2O > CO_2 > CH_4 > N_2$。

6　煤岩膨胀变形

6.1　煤岩膨胀变形机理

煤吸附 CO_2 后会产生膨胀，膨胀的机理主要有以下 3 点[53]：① CO_2 气体分子吸附在煤岩表面，降低煤的表面张力，进而降低表面自由能，从而导致煤岩基质膨胀。② CO_2 气体分子可以与中低煤阶煤形成氢键或者发生电荷转移，降低煤微观结构的交联度。③ 煤是一种脆性的，微观结构呈网格状交错的大分子体系，引入“溶胀”的概念，即高压下 CO_2 气体分子能进入与其体积接近的微孔隙甚至基质内部，依靠气体楔开效应降低煤基质间黏聚力，进而使得煤的大分子网状结构发生溶胀。

6.2　煤岩膨胀变形表征

膨胀量需要通过试验方法和建模方法获取。试验方法分为膨胀计法、应力计法和光学法，通过试验直接测量煤的形变量。建模方法是基于煤岩表面自由能变化、热动力学和能量守恒等原理，建立理论数学模型，并与试验获取的膨胀量进行对比，观察拟合效果。

试验方法中，膨胀计法使用时间较早，是通过将探针放在煤样顶端来探测样品的形变量。应力计法是通过将应力计或应变片直接贴在煤样表面，测量煤样尺寸的变化。光学法是通过用高精度数码相机对透明高压仓内的煤样进行拍照来测量样品长度变化，近几年才被采用。目前来看，应力计法是最常用的方法。具体总结见表 1。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

表 1　煤岩变形模型表征

Table 1　Characteristic of coal deformation model

方法	作者	试验条件	显著结果
膨胀计	Briggs	2.07 MPa、烟煤和无烟煤吸 CH_4 和 CO_2	吸附 CH_4、CO_2 膨胀率分别为 0.06% ~0.30%、0.53% ~0.58%
	Reucroft	0.15 MPa,褐煤、亚烟煤、烟煤吸附 CO_2	最大体积膨胀量 1.3%,膨胀量与碳含量成反比
	Walker	0.1 ~3.4 MPa、中挥发烟煤吸附 CO_2	膨胀过程不可逆
		4.8 MPa 下不同煤阶煤吸附 CO_2	体积应变量随煤阶的降低而增高
应力计	St George 等[54]	4 MPa 下亚烟煤吸附 CO_2、CH_4、N_2	最大体积膨胀量分别为 2.1%、0.4% 和 0.2%
	Zarebska 等[55]	0 ~4 MPa、低阶煤吸附 CH_4 和 CO_2 混合气体	混合气体下的膨胀量介于 2 种气体单独作用产生的膨胀量之间
	Levine	高挥发烟煤吸附 CH_4 和 CO_2	3.1 MPa、5.17 MPa 下吸附 CO_2 最大膨胀率分别为 1.25%、0.52%
	Ferian 等[56]	褐煤和亚烟煤吸附超临界 CO_2	煤岩在垂直于层理面的膨胀大于平行层理面的膨胀
	孙维吉[57]	不同煤阶煤吸附 CO_2、CH_4、N_2、He	CO_2 膨胀量是 CH_4 的 2 倍,N_2 的 4 倍
	张小东等[58]	干、湿肥煤吸附 CO_2	膨胀率随着含水率增大而减小
光学法	Stuart Day 等[59]	25 ~55 ℃、0 ~15 MPa、吸附超临界 CO_2	压力增大到 8 ~10 MPa 时,最大膨胀率 1.7% ~1.9%,膨胀量与温度之间关系不大
	Stuart Day 等[60]	亚烟煤和烟煤吸附 CO_2、CH_4、N_2 和 CF_4	最大膨胀率与气体临界温度呈正比
	Stuart Day 等[61]	55 ℃、0 ~16 MPa 下湿煤样吸附 CO_2 和 CH_4	水的存在能够显著减小煤岩的膨胀
	Stuart Day 等[62]	25 ~55 ℃、0 ~15 MPa、吸附 CO_2 和 CH_4 混合气体	煤岩膨胀量与气体类型和分压有关,纯 CO_2 引起的膨胀量最大
	Pini 等[63]	45 ℃、13 MPa、吸附 CO_2、CH_4、N_2	膨胀量的变化与压力可用 Langmuir 方程描述
	Sevket 等[64]	不同煤阶煤吸附 CO_2 和 CH_4	CO_2 膨胀量是 CH_4 的 1.3 ~4.0 倍,CO_2 膨胀量与煤阶呈正比

建模方法中,多位学者基于不同理论,建立了变形模型。比如,周军平等[65]基于吸附过程的热动力学和能量守恒原理,白冰等[48]基于固体表面能下降是引起固体膨胀的动力源理论,Pan 等[66]基于能量平衡原理并假定吸附引起的表面能的变化与煤岩骨架的弹性能改变一致。他们的共同点是,都结合 Langmuir 吸附模型,建立了最终的膨胀变形模型。

7　多因素耦合研究

超临界 CO_2 注入煤层后,煤岩微观孔隙性质、吸附解吸附、渗流规律、力学性质、膨胀变形等因素是相互耦合的,在对单因素研究相对成熟的前提下,国内外学者逐渐将焦点转移到多因素耦合效应,研究方法注重微观和宏观相结合,以便更加符合地层实际情况。

CO_2 在煤层中流动,部分吸附在煤岩表面上,导致煤岩膨胀,因此,吸附、渗流、膨胀之间相互影响[67-68]。对此,Pongtorn 等[69]建立 SLD - PC 模型,将煤岩膨胀、吸附和渗流规律结合起来,利用膨胀实验数据预测相应的气体吸附数据,同时该模型可以有效地描述吸附引起的渗透率的改变。CO_2 吸附在煤岩表面后,煤岩力学性质会发生变化,体积发生膨胀变形。对此,Mohsen 等[49]建立了煤岩吸附 CO_2 与力学性质变化的函数关系,并分析了煤岩的破坏机制; Pan 等[66]研究指出煤岩力学性质和结构存在各项异性,煤岩在垂直于层理面的膨胀大些,Ferian 等[70]对此给出了合理阐释,煤岩在平行于层理面的杨氏模量大于垂直于层理面,杨氏模量是应力与应变的比值,其值越大膨胀量越小。

宏观现象是微观性质的整体体现,不少学者逐渐注重宏观和微观相结合,表征煤岩微观孔隙结构的变化。Barbara 等[71]、利用场发射扫描电镜观察经过超临界 CO_2 处理的煤岩孔隙微观特征的变化。Liu C J 等[72]利用压汞试验研究了超临界 CO_2 处理的煤岩颗粒的微观孔径变化,结果发现处理后的煤岩真密度、孔隙度和孔隙体积明显增大,煤阶和灰分

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

含量会影响超临界 CO_2的处理效果。微观孔隙的变化直接反映了超临界 CO_2对煤岩处理后宏观上吸附、渗流、力学性质、体积的变化。超临界 CO_2与煤层之间多因素耦合研究,目前研究较少,是国内外学者未来的重要研究方向。

8　发展趋势

由于在井下 CO_2很容易达到超临界状态,开展超临界 CO_2在煤层的渗流、吸附、力学稳定性和体积变形的研究非常有意义。目前,由于设备限制等,国内研究多未涉及超临界状态,对超临界 CO_2与煤层的相互作用需要深入研究。为此,笔者认为应从以下 4 个方面入手:

1) 加强超临界 CO_2在煤层的渗流机理研究,得出温度、应力影响下的渗流规律,建立合适的渗透率模型。超临界 CO_2对低分子有机物有萃取作用,对煤岩渗透率的提高有促进作用,有必要对萃取的煤岩低分子有机物进行提取分析。若萃取作用不明显,可以考虑加入甲醇等助溶剂,有助于煤岩渗透率的提升。

2) 研究在不同温压条件、干湿程度下煤岩对超临界 CO_2的吸附以及由此导致的 CH_4的解吸附,表征超临界 CO_2对 CH_4的驱替效果。建立相应的吸附理论模型,验证与试验结果的一致性。

3) 超临界 CO_2对煤层力学稳定性的影响显著,通过对超临界 CO_2浸泡前后的煤样进行单轴压缩试验、不同围压下的三轴应力试验、抗拉试验、声波发射试验等,对比煤岩力学参数的变化; 同时,开展超临界 CO_2对煤岩体积变形影响的研究,建立相关理论模型。

4) 开展多因素耦合研究,宏观与微观相结合,将微观上的煤岩孔隙性质与宏观上渗流、吸附、力学性质和体积变形相结合,以便更加准确模拟地层实际情况。

参考文献(References) :

[1] Miao Xiexing,Zhang Jixiong,Guo Guangli. Study on waste – filling method and technology in fully – mechanized coal mining [J] . Journal of China Coal Society,2010,35(1) : 1 – 6.

[2] 张　群,冯三利,杨锡禄,等. 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,*et al*. Basic reservoir characteristics and development strategy of coalbed methane resource in China [J] . Journal of China Coal Society,2001,26(3) : 230 – 235.

[3] Olivier,Peters,Janssens – Maenhout. Trends in global CO_2 missions 2012 report [R] . PBL Netherlands: Environmental Assessment Agency,2012.

[4] 王海柱,沈忠厚,李根生,等. CO_2气体物性参数精确计算方法研究 [J] . 石油钻采工艺,2011,33(5) : 65 – 67.
Wang Haizhu,Shen Zhonghou,Li Gensheng,*et al*. Research on the precise calculation method of physical parameters for CO_2 [J] . Oil Drilling & Production Technology,2011,33(5) : 65 – 67.

[5] 王在明. 超临界二氧化碳钻井液特性研究 [D] . 青岛: 中国石油大学(华东) ,2008: 13 – 22.
Wang Zaiming. Feature research of supercritical carbon dioxide drilling fluid [D] . Qingdao: China University of Petroleum,2008: 13 – 22.

[6] 王海柱,沈忠厚,李根生. 超临界 CO_2开发页岩气技术 [J] . 石油钻探技术,2011,39(3) : 30 – 35.
Wang Haizhu,Shen Zhonghou,Li Gensheng. Feasibility analysis on shale gas exploration with supercritical CO_2 [J] . Petroleum Drilling Techniques,2011,39(3) : 30 – 35.

[7] 马永乐. 煤层气储层保护钻井液技术研究 [D] . 青岛: 中国石油大学(华东) ,2011: 4 – 5.
Ma Yongle. Study on drilling fluid techology for coalbed methane reservoir protection [D] . Qingdao: China University of Petroleum,2011: 4 – 5.

[8] 琚宜文,李小诗. 构造煤超微结构研究新进展 [J] . 自然科学进展,2009,19(2) : 131 – 140.
Ju Yiwen,Li Xiaoshi. New research of ultrastucture of tectonic coal [J] . Progress in Natural Science,2009,19(2) : 131 – 140.

[9] 琚宜文,姜　波,侯泉林,等. 华北南部构造煤纳米级孔隙结构演化特征及作用机理 [J] . 地质学报,2005,79(2) : 269 – 285.
Ju Yiwen,Jiang Bo,Hou Quanlin,*et al*. Structural evolution of nano – scale pores of tectonic coals in southern north China and its mechanism [J] . Acta Geologica Sinica,2005,79(2) : 269 – 285.

[10] Chen Z,Liu J,Pan Z,*et al*. Influence of the effective stress coefficient and sorption – induced strain on the evolution of coal permeability: Model development and analysis [J] . International Journal of Greenhouse Gas Control,2012(8) : 101 – 110.

[11] Kiyama T,Nishimoto S,Fujioka M,*et al*. Coal swelling strain and permeability change with injecting liquid/supercritical CO_2 and N_2 at stress – constrained conditions [J] . International Journal of Coal Geology,2011,85(1) : 56 – 64.

[12] 周军平,鲜学福,李晓红,等. 吸附不同气体对煤岩渗透特性的影响 [J] . 岩石力学与工程学报,2010,29(11) : 2256 – 2262.
Zhou Junping,Xian Xuefu,Li Xiaohong,*et al*. Effect of different adsorption gases on permeability of coal [J] . Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2010,29(11) : 2256 – 2262.

[13] 许　江,曹　偈,李波波,等. 煤岩渗透率对孔隙压力变化响应规律的试验研究 [J] . 岩石力学与工程学报,2013,32(2) : 225 – 230.
Xu Jiang,Cao Jie,Li Bobo,*et al*. Experimental research on re–

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

sponse law of permeability of coal to pore pressure [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2013,32(2):225 – 230.

[14] Day S,Fry R,Sakurovs R. Swelling of coal in carbon dioxide, methane and their mixtures [J]. International Journal of Coal Geology,2012,93:40 – 48.

[15] M S A Pereraa,P G Ranjith,S K Choi,*et al*. The effects of sub – critical and super – critical carbon dioxide adsorption – induced coal matrix swelling on the permeability of naturally fractured black coal [J]. Energy,2011,36(11):6442 – 6450.

[16] Jasinge D,Ranjith P G,Choi S K. Effects of effective stress changes on permeability of latrobe valley brown coal [J]. Fuel,2011, 90(3):1292 – 1300.

[17] Vishal,Ranjith P G,Singh T N. CO_2 permeability of indian bituminous coals: implications for carbon sequestration [J]. International Journal of Coal Geology,2013,105:36 – 47.

[18] 黄远智,王恩志. 低渗透岩石渗透率对有效应力敏感系数的试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报,2007,26(2):410 – 414.
Huang Yuanzhi,Wang enzhi. Experimental study on coefficient of sensitiveness between percolation rate and effective pressure for low permenability rock [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2007,26(2):410 – 414

[19] Zheng Guiqiang,Pan Zhejun,Cheng Zhongwei,*et al*. Laboratory study of permeability and cleat compressibility for chinese coals [J]. Energy Exploration and Exploitation,30(3):451 – 476.

[20] 王广荣,薛东杰,郜海莲,等. 煤岩全应力 – 应变过程中渗透特性的研究 [J]. 煤炭学报,2012,37(1):107 – 112.
Wang Guangrong,Xue Dongjie,Gao Hailian,*et al*. Study on permeability characteristics of coal rock in complete stress – strain process [J]. Journal of China Coal Society,2012,37(1):107 – 112.

[21] 杨永杰,宋　扬,陈绍杰. 煤岩全应力应变过程渗透性特征试验研究 [J]. 岩土力学,2007,28(2):381 – 385.
Yang Yongjie,Song Yang,Chen Shaojie. Test Study on permeability properties of coal specimen in complete stress – strain process [J]. Rock and Soil Mechanics,2007,28(2):381 – 385.

[22] 姜振泉,季梁军. 岩石全应力 – 应变过程渗透性试验研究 [J]. 岩土工程学报,2001,23(2):153 – 156.
Jiang Zhenquan,Ji Liangjun. The Laboratory study on behavior of permeability of rock along the complete stress – strain path [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering,2001,23(2):153 – 156.

[23] 孙可明,吴　迪,栗爱国,等. 超临界 CO_2 作用下煤体渗透性与孔隙压力 – 有效体积应力 – 温度耦合规律试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报,2013,32(S2):3760 – 3767.
Sun Keming,Wu Di,Su Aiguo,*et al*. Couping experimental study of coal permeability with pore pressure – effective volume stress – temperature under supercritical carbon dioxide action [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2013,32(S2):3760 – 3767.

[24] 孙可明,栗爱国 ,张树翠,等. 热流力作用下非超临界 CO_2 驱替煤层 CH_4 渗透性变化规律试验 [J]. 安全与环境学报, 2013,12(2):182 – 186.
Sun Keming,Su Aiguo,Zhang Shucui,*et al*. Experimental study on permeability changing regularity of the non – supercritical CO_2 replacing and exploiting CH_4 under THM coupling action [J]. Journal of Safety and Environment,2013,12(2):182 – 186.

[25] 杨　涛. 超临界 CO_2 抽提对煤的改性实验研究 [D]. 太原: 太原理工大学,2010:47 – 60.
Yang Tao. Experimental study on the modification of coal during the extraction by supercritical carbon dioxide [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology,2010:47 – 60.

[26] 陈平中,薄冬梅,赵永军. 煤储层储集性能主控因素分析 [J]. 石油天然气学报,2010,32(1):13 – 21.
Chen Pingzhong,Bo Dongmei,Zhao Yongjun. An analysis on the principle control factor of reservoir property of coal [J]. Journal of Oil and Gas Technology,2010,32(1):13 – 21.

[27] Robertson E P. Measurement and modeling of sorption – induced strain and permeability changes in coal [R]. Washington DC,United States: Department of Energy,2005.

[28] 岳立新,孙可明,张凤嘉,等. 超临界 CO_2 作用下有效应力对煤体渗透性影响 [J]. 辽宁工程技术大学学报: 自然科学版, 2013,32(9):1157 – 1160.
Yue Lixin,Sun Keming,Zhang Fengjia,*et al*. Effect of effective stress on coal sample permeability under supercritical carbon dioxide [J]. Journal of Liaoning Technical University: Natural Science ,2013,32(9):1157 – 1160.

[29] Bae J S,Bhatia S K,Rudolph V,*et al*. Pore accessibility of methane and carbon dioxide in coals [J]. Energy & Fuels,2009,23 (6):3319 – 3327.

[30] 张玉贵,王宝俊,田亚峻,等. 抚顺镜煤和树脂煤 CS_2 可溶物的族组成和萃取 [J]. 中国矿业大学学报,2003,32(3):267 – 269.
Zhang Yugui,Wang Baojun,Tian Yajun,*et al*. Group compositions of CS_2 – soluble fractions from vitrinite and resinite of Fushun Coal and extraction [J]. Journal of China Unviersity Mining & Technology,2003,32(3):267 – 269.

[31] 陈　润,秦　勇. 超临界 CO_2 与煤中矿物的流固耦合及其地质意义 [J]. 煤炭科学技术,2012,40(10):17 – 21.
Chen Run,Qin Yong. Fluid – solid coupling between supercritical CO_2 and minerals in coal and geological significances [J]. Coal Science and Technology,2012,40(10):17 – 21.

[32] Perera M S A,Ranjith P G,Choi S K,*et al*. The effects of sub – critical and super – critical carbon dioxide adsorption – induced coal matrix swelling on the permeability of naturally fractured black coal [J]. Energy,2011,36(11):6442 – 6450.

[33] Wang G X,Massarotto P,Rudolph V. An improved permeability model of coal for coalbed methane recovery and CO_2 geosequestration [J]. International Journal of Coal Geology,2009,77(1): 127 – 136.

[34] Robertson E P. Measurement and modeling of sorption – induced strain and permeability changes in coal [R]. Washington DC,U-

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

nited States: Department of Energy, 2005.

[35] 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.

[36] 降文萍,崔永君,张 群,等. 煤表面与 CH_4,CO_2 相互作用的量子化学研究[J]. 煤炭学报,2006,31(2):237 – 240.
Jiang Wenping, Cui Yongjun, Zhang Qun, *et al*. The Quantum chemical study on the coal surface interacting with CH_4 and CO_2 [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(2): 237 – 240.

[37] 牛 雪. 煤层气吸附解吸性能评价及渗流实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东),2010: 48 – 49.
Niu Xue. Experimental studies on adsorption, desorption and flow of coalbed methane in coalbed Samples [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2010: 48 – 49.

[38] Mazumder S, Wolf K H. Differential swelling and permeability change of coal in response to CO_2 injection for ECBM [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 74(2): 123 – 138.

[39] Kim H J, Shi Y, He J, *et al*. Adsorption characteristics of CO_2 and CH_4 on dry and wet coal from subcritical to supercritical conditions [J]. Chemical Engineering Journal. 2011, 171(1): 45 – 53.

[40] Li Dongyong, Liu Qinfu. High – pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH_4 and CO_2 on coal [J]. Fuel, 2010, 89(3): 569 – 580.

[41] Krooss B M, Van Bergen F, Gensterblum Y, *et al*. High – pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture – equilibrated Pennsylvanian coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 51(2): 69 – 92.

[42] Bae J S, Bhatia S K. High – pressure adsorption of methane and carbon dioxide on coal [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(6): 2599 – 2607.

[43] 白书培. 临界温度附近 CO_2 在多孔固体上吸附行为的研究[D]. 天津: 天津大学,2003: 29 – 46.
Bai Shupei. Studies on adsorption behavior of CO_2 on porous solids near the critical temperature [D]. Tianjin: Tianjin University, 2003: 29 – 46.

[44] 杨兆彪,秦 勇,高 弟,等. 超临界条件下煤层甲烷视吸附量、真实吸附量的差异及其地质意义[J]. 天然气工业,2011,31(4):13 – 16,122.
Yang Zhaobiao, Qin Yong, Gao Di, *et al*. Differences between apparent and ture adsorption quantity of coalbed methane under supercritical conditions and their geological significance [J]. Natural Gas Industry, 2011, 31(4): 13 – 16, 122.

[45] Pini R, Ottiger S, Burlini L, *et al*. Sorption of carbon dioxide, methane and nitrogen in dry coals at highpressure and moderate temperature [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4(1): 90 – 101.

[46] Richard Sakurovs, Stuart Day, Steve Weir, *et al*. Relationships between the sorption behavior of methane, carbon dioxide, nitrogen and ethane on coals [J]. Fuel, 2010, 97(7): 725 – 729.

[47] Viete D R, Ranjith P G. The effect of CO_2 on the geomechanical and permeability behaviour of brown coal: Implications for coal seam CO_2 sequestration [J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 66(3): 204 – 216.

[48] 白 冰,李小春,刘延锋,等. CO_2 – ECBM 中气固作用对煤体应力和强度的影响分析[J]. 岩土力学,2007,28(4): 823 – 826.
Bai Bing, Li Xiaochun, Liu Tingfeng, *et al*. Preliminary theoretical study on impact on coal caused by interactions between CO_2 and coal [J]. Rock and Soil Mechanics, 2007, 28(4): 823 – 826.

[49] Mohsen. Masoudian, David W Airey, Abbas El – Zein. Experimental investigations on the effect of CO_2 on mechanics of coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 23(12): 128 – 129.

[50] 杨永杰,宋 扬,陈绍杰. 煤岩强度离散性及三轴压缩试验研究[J]. 岩土力学,2006,27(10):1763 – 1766.
Yang Yongjie, Song Yang, Chen Shaojie. Experimental study on strength discreteness and triaxial compression of coal [J]. Rock and Soil Mechanics, 2006, 27(10): 1763 – 1766.

[51] Ranjith P G, Jasinge D, Choi S K, *et al*. The effect of CO_2 saturation on mechanical properties of Australian black coal using acoustic emission [J]. Fuel, 2010, 89(8): 2110 – 2117.

[52] Perera M S A, Ranjith P G, Peter M. Effects of saturation medium and pressure on strength parameters of Latrobe Valley brown coal: carbon dioxide, water and nitrogen saturations [J]. Energy, 2011, 36(12): 6941 – 6947.

[53] 段利江,唐书恒,夏朝辉. 煤吸附气体诱导的基质膨胀研究进展[J]. 地球科学进展,2012,27(3):262 – 267.
Duan Lijiang, Tang Shuheng, Xia Zhaohui. A Review on gas sorption – induced coal swelling [J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(3): 262 – 267.

[54] St George J D, Barakat M A. The change in effective stress associated with shrinkage from gas desorption in coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2001, 45: 105 – 113.

[55] Zarebska K, Celarska – Stefanska G. The change in effective stress associated with swelling during carbon dioxide sequestration on natural gas recovery [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 74: 167 – 174.

[56] Ferian Anggara, Kyuro Sasaki, Sandra Rodrigues, *et al*. The effect of megascopic on swelling of low rank coal in supercritical carbon dioxide [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 125: 45 – 56.

[57] 孙维吉. 煤渗透和吸附变形规律实验研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学,2011: 88 – 111.

[58] 张小东,王利丽,张子戌. 山西古交矿区马兰煤矿肥煤注水后煤体吸附膨胀行为[J]. 煤炭学报,2009,34(10):1310 – 1315.
Zhang Xiaodong, Wang Lili, Zhang Zixu. Gas – adsorption – swelling characteristics after water injection to fat coal from Malan Mine, Gujiao Coalfield of Shanxi Province [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(10): 1310 – 1315.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

[59] Stuart Day, Robyn Fry, Richard Sakurvos. Swelling of Australian coals in supercritical CO_2 [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 74(1): 41 – 52.

[60] Day S, Fry R, Sakurovs R, *et al*. Swelling of coals by supercritical gases and its relationship to sorption [J]. Energy Fuel, 2010, 24: 2777 – 2783.

[61] Stuart Day, Robyn Fry, Richard Sakurovs. Swelling of moist coal in carbon dioxide and methane [J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 86(2/3): 197 – 203.

[62] Day S, Fry R, Sakurovs R. Swelling of coal in carbon dioxide, methane and their mixtures [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 93: 40 – 48.

[63] Pini R, Ottiger S, Burlini L, *et al*. CO_2 storage through ECBM recovery: An experimental and modeling study [J]. Energy Procedia, 2009(1): 1711 – 1717.

[64] Sevket Durucan, Mustafa Ahsanb, Ji – Quan Shia. Matrix shrinkage and swelling characteristics of European coal [J]. Energy Procedia, 2009(1): 3055 – 3062.

[65] 周军平, 鲜学福, 姜永东, 等. 基于热力学方法的煤岩吸附变形模型 [J]. 煤炭学报, 2011, 36(3): 468 – 472.
Zhou Junping, Xian Xuefu, Jiang Yongdong, *et al*. A Model of adsorption induced coal deformation based on thermodynamics approach [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(3): 468 – 472.

[66] Pan Z, Connell L D. A theoretical model for gas adsorption – induced coal swelling [J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 69(4): 243 – 252.

[67] M Vandamme, L Brochard, B Lecampion, *et al*. Adsorption and strain: the CO_2 – induced swelling of coal [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2010, 58(10): 1489 – 1505.

[68] Robertson E P. Measurement and modeling of sorption – induced strain and permeability changes in coal [R]. Washington DC, United States: Department of Energy, 2005.

[69] Pongtorn, Sayeed A. Mohammad, *et al*. Modeling gas – adsorption – induced swelling and permeability changes in coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 121: 98 – 109.

[70] Ferian Anggra, Kyuro Sasaki, Sandra Rodrigues, *et al*. The effect of megascopic texture on swelling of a low rank coal in supercritical carbon dioxide [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 125: 45 – 56.

[71] Barbara G, Kutchko, Angela L Goodman, *et al*. Characterization of coal before and after supercritical CO_2 exposure via feature relocation using field – emission scanning electron microscopy [J]. Fuel, 2013, 107: 777 – 786.

[72] Liu C J, Wang G X, Sang S X, *et al*. Changes in pore structure of anthracite coal associated with CO_2 sequestration process [J]. Fuel, 2010, 89(10): 2665 – 2672.

(上接第 182 页)

[19] 李安平, 刘洋树, 周　明, 等. 岩石点荷载强度与单轴抗压强度关系研究 [J]. 有色金属, 2014, 66(3): 53 – 58.
Li Anping, Liu Yangshu, Zhou Ming, *et al*. Study on relationship between poit load strength and uniaxial compressive strength of rock [J]. Non – ferrous Metals, 2014, 66(3): 53 – 58.

[20] 蔡美峰. 岩石力学与工程 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.

[21] 杨胜利, 刘颢颢, 李　杨, 等. 极近距离煤层合层综放技术 [J]. 煤炭学报, 2011, 36(3): 371 – 376.
Yang Shengli, Liu Haohao, Li Yang, *et al*. Technology on full mechanized caving with combine – layersin very contiguous seams [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(3): 371 – 376.

[22] 张玉军, 宋业杰, 陈佩佩, 等. 深部侏罗系岩层综合隔水性能研究 [J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(8): 95 – 98.
Zhang Yujun, Song Yejie, Chen Peipei, *et al*. Study on comprehensive water insulated performances of deep jurassic system rock strata [J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(8): 95 – 98.

[23] 张　巍, 尚彦军, 曲永新, 等. 泥质膨胀岩崩解物粒径分布与膨胀性关系试验研究 [J]. 岩土力学, 2013, 34(1): 66 – 72.
Zhang Wei, Shang Yanjun, Qu Yongxin, *et al*. Experimental study on grain size distribution of collapsed scraps of argillaceous rock and its relationship with expansibility [J]. Rock and Soil Mechanics, 2013, 34(1): 66 – 72.

[24] 姚强岭, 李学华, 霍群迪. 富水煤层巷道顶板失稳机理与围岩控制技术 [J]. 煤炭学报, 2011, 36(1): 12 – 17.
Yao Qiangling, Li Xuehua, Huo Qundi. Instability mechanism and technique of surrounding rock control of water – enriched roofs of coal drifts [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(1): 12 – 17.

[25] 苏永华, 赵明华, 刘晓明. 软岩膨胀崩解试验及分形机理 [J]. 岩土力学, 2005, 26(5): 728 – 732.
Su Yonghua, Zhao Minghua, Liu Xiaoming. Research of fractal mechanism for swelling & collapse of soft rock [J]. Rock and Soil Mechanics, 2005, 26(5): 728 – 732.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net