

汤积仁,王相成,卢义玉,等. 页岩-煤吸附 CO<sub>2</sub> 时间效应及变形各向异性试验研究[J]. 煤炭学报,2018,43(8):2288-2295. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.1309

TANG Jiren, WANG Xiangcheng, LU Yiyu, et al. Experimental study on time effect and deformation anisotropy of shale and coal under CO<sub>2</sub> [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(8):2288-2295. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.1309

# 页岩-煤吸附 CO<sub>2</sub> 时间效应及变形各向异性试验研究

汤积仁<sup>1,2</sup>, 王相成<sup>1,2</sup>, 卢义玉<sup>1,2</sup>, 敖翔<sup>1,2</sup>, 韩帅彬<sup>1,2</sup>

(1. 重庆大学 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400030; 2. 重庆大学 复杂煤层瓦斯抽采国家地方联合工程实验室, 重庆 400030)

**摘要:**为对比研究页岩和煤在 CO<sub>2</sub> 作用下吸附解吸与变形特性,采用四川盆地龙马溪组页岩和塔山煤矿煤样,利用“高温高压页岩吸附膨胀仪”在 0~16 MPaCO<sub>2</sub> 压力下对以上两类样品进行了长达 2 000 h 的等温吸附及变形试验。结果表明:在渗透率和 CO<sub>2</sub> 密度共同影响下,页岩和煤吸附平衡时间在 0~6 MPa 内随平衡压力升高逐渐增加;当 CO<sub>2</sub> 压力到达临界压力附近时,吸附平衡时间急剧缩短(页岩 9.3 h,煤 4.8 h);继续升高平衡压力,平衡时间再次增加。垂直、平行层理方向弹性模量的差异致使页岩变形各向异性随平衡压力升高不断减弱;煤变形各向异性比页岩更显著,随平衡压力升高波动性较大。页岩在气体压力为 10 MPa 附近达最大吸附量 0.082 mmol/g,其体积应变与吸附量满足二次函数关系。煤在气体压力为 7 MPa 附近达最大吸附量 1.421 mmol/g,其体积应变与吸附量呈现良好的线性关系。

**关键词:**CO<sub>2</sub> 强化开采技术;煤-岩对比;时间效应;吸附变形;变形各向异性

中图分类号:P618.11

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2018)08-2288-08

## Experimental study on time effect and deformation anisotropy of shale and coal under CO<sub>2</sub>

TANG Jiren<sup>1,2</sup>, WANG Xiangcheng<sup>1,2</sup>, LU Yiyu<sup>1,2</sup>, AO Xiang<sup>1,2</sup>, HAN Shuaibin<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2. National & Local of Gas Drainage in Complex Coal Seam, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:**To investigate the adsorption and deformation characteristics of shale and coal under CO<sub>2</sub>, two kinds of samples including shale in Longmaxi Formation and coal in Tashan mine were collected to conduct a 2 000 hours isothermal adsorption test which was operated at 0-16 MPa CO<sub>2</sub> pressure by “shale adsorption and expansion instrument under high temperature and high pressure”. The results showed that under the combined influence of permeability and CO<sub>2</sub> density, the adsorption equilibrium time of shale and coal increased gradually at first, then decreased sharply to the bottom (shale 9.3 h, coal 4.8 h) when CO<sub>2</sub> pressure reached the critical level, finally raised again. The deformation anisotropy of shale decreases with the increase of pressure which is caused by the different elastic modulus. While the isothermal adsorption curves of shale and coal are similar, and have the maximum adsorption capacity of 0.082 mmol/g and 1.421 mmol/g respectively in the vicinity of 10 MPa and 7 MPa. It was found that the deformation characteristics of shale and coal are obviously different; the volumetric strain and the adsorption capacity modelled an appropriate quadratic function on shale, but fitted a good linear relationship on coal.

收稿日期:2017-09-23 修回日期:2017-12-07 责任编辑:韩晋平

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51404045);国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2014CB239206);长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT17R112)

作者简介:汤积仁(1984—),男,河南信阳人,副教授,硕士生导师。Tel:023-65106640, E-mail:jrtang2010@163.com

**Key words:** CO<sub>2</sub> enhanced mining technology; comparison of shale and coal; time effect; adsorption and deformation; deformation anisotropy

我国页岩气、煤层气储量居世界前列,但赋存条件复杂,非常规天然气开采急需技术革新。一方面,学者们提出注入 CO<sub>2</sub> 提高页岩气采收率(CO<sub>2</sub>-EGR)技术,受到广泛关注<sup>[1]</sup>。另一方面,美国进行了 CO<sub>2</sub> 驱替煤层气(CO<sub>2</sub>-ECBM)先导试验<sup>[2]</sup>取得较好效果。我国学者研究证实了 CO<sub>2</sub> 强化开采技术在中国非常规天然气开采中的可行性<sup>[3]</sup>。可见 CO<sub>2</sub> 强化开采技术在我国两大非常规天然气资源开采领域拥有较广阔的应用前景<sup>[3-4]</sup>。而 CO<sub>2</sub> 分子与储层长期吸附作用引起储层变形,堵塞气体运移通道是限制 CO<sub>2</sub> 强化开采技术发展的关键因素之一。因此,开展 CO<sub>2</sub> 作用下页岩和煤吸附-解吸及变形规律对比研究,对实现 CO<sub>2</sub> 强化页岩气、煤层气开采技术有一定基础试验价值。

褚捷等<sup>[5]</sup>对煤样进行了 CO<sub>2</sub> 吸附-解吸试验,指出煤样吸附变形需要 12 h 甚至更长时间达到平衡。同时指出,CO<sub>2</sub> 气体压力大于 1.5 MPa 时煤样吸附-解吸过程变形不可逆,这与煤样在多种气体的多次作用下变形可逆<sup>[6]</sup>的结论相矛盾。DAY<sup>[6]</sup>研究指出,体积应变与 CO<sub>2</sub> 的绝对吸附量成二次函数关系;而 PEKOT<sup>[7]</sup>研究得出体积应变与 CO<sub>2</sub> 吸附量呈线性关系。结果表明,学者们在煤岩吸附变形可逆性、变形量与吸附量关系上没有一致结论,需进一步研究。

HELLER<sup>[8]</sup>探讨了页岩中吸附 CO<sub>2</sub> 的主要成分,指出黏土矿物提供了大量供气体存储、运移场所,其中,伊利石的吸附和存储能力最强。敖翔<sup>[9]</sup>进行了 CO<sub>2</sub> 作用下页岩吸附变形规律的研究,得到了体积应变的时间效应,提出了吸附应变的各向异性。而对页岩吸附、解吸 CO<sub>2</sub> 平衡时间,体积应变与 CO<sub>2</sub> 吸附量关系等鲜有报道。

笔者在 0~16 MPa CO<sub>2</sub> 压力下对页岩和煤样进行吸附、解吸平衡时间试验,研究页岩和煤的吸附变形各向异性随平衡压力变化规律。对页岩和煤吸附 CO<sub>2</sub> 的能力以及变形量-吸附量关系进行对比分析。为 CO<sub>2</sub> 强化页岩气、煤层气开采技术与理论研究提供试验基础。

## 1 试验样品特征

试验页岩样品取自四川宜宾市下志留统龙马溪组页岩,已测得 5 组样品平均有机碳含量(TOC 含量)、镜质组反射率( $R_o$ )和孔隙率分别为 3.47%, 2.56% 和 3.90%,均满足我国页岩气储层核心评价

标准,具有我国四川盆地下古生界页岩气储层特征<sup>[10]</sup>。试验煤样为塔山煤矿烟煤,采样深度 430 m,煤样初始相对瓦斯含量 2.64 m<sup>3</sup>/t,平均孔隙率为 4.27%~5.96%。样品矿物组成、单轴抗压强度和孔隙特征见表 1,2。

表 1 页岩组成及性质

Table 1 Composition and properties of shale

页岩主要矿物组成/%			单轴抗压 强度/MPa	孔隙特征(BET)	
石英	白云石	黏土矿物		平均孔 径/nm	总表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
44.30	24.70	14.80	128	6.25	12.44

表 2 煤组成及性质

Table 2 Components and properties of coal

烟煤主要矿物组成/%			坚固 系数	孔隙特征(BET)	
镜质组	惰质组	黏土矿物		平均孔 径/nm	总表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
60.45	21.15	18.40	1.31	10.36	2.75

## 2 试验方案

### 2.1 试验设备及方案

试验所用设备为重庆大学自主研发的“高温高压页岩吸附膨胀仪”,由恒温水浴系统、主体试验系统、应变测量系统、数据采集系统四大系统组成,系统原理如图 1 所示。主体试验系统置于恒温水浴中,主要由参考室、吸附室、温度传感器(美国 Omega 公司 PR-21 系列,精度±0.15℃)、压力传感器(美国 Omega 公司 PX-409 系列,量程 0~24.13 MPa,精度为满量程的 0.03%)等构成。试验气体在参考室中稳定至设定温度后进入吸附室,应变测量系统通过应变仪(东华 DH3818 型,量程±19 999×10<sup>-6</sup>,准确度为示值的 0.5%)实时采集电阻应变片应变数据。

我国页岩气储层平均埋深约为 3 000 m<sup>[4,11]</sup>;煤层气区深度为 300~1 500 m,其中 CO<sub>2</sub>-ECBM 工业试验是将压缩成液态的 CO<sub>2</sub> 注入 800 m 以下拥有低渗透盖层的煤层中<sup>[12]</sup>。在 CO<sub>2</sub> 强化页岩气、煤层气开采技术中,CO<sub>2</sub> 均可达超临界状态。因此选取 35℃作为温度条件完成试验。

笔者进行 2 组对比试验,试验流程如图 2 所示。为获得页岩和煤在不同 CO<sub>2</sub> 压力下吸附、解吸平衡

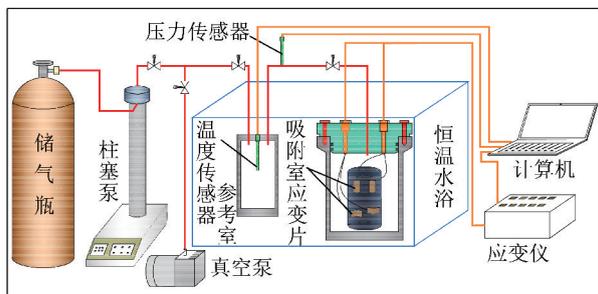


图1 试验系统连接示意

Fig. 1 Connection diagram of test system

时间,试验一采用一次性注气加压,一次性卸压至大气压的方法测量各  $\text{CO}_2$  压力下两类样品的吸附、解吸平衡时间和残余应变。试验以 1 h 气体压降量小于压力传感器精度 (0.007 MPa) 为吸附平衡标志。卸压过程,以应变值在 0.3 h 内保持稳定作为解吸平衡标志。为测量页岩和煤在  $\text{CO}_2$  作用下的吸附量和变形量,试验二在 0 ~ 16 MPa 内,每间隔 2 MPa 选取一个压力点,分别对 3 组页岩、煤试样进行等温吸附试验。

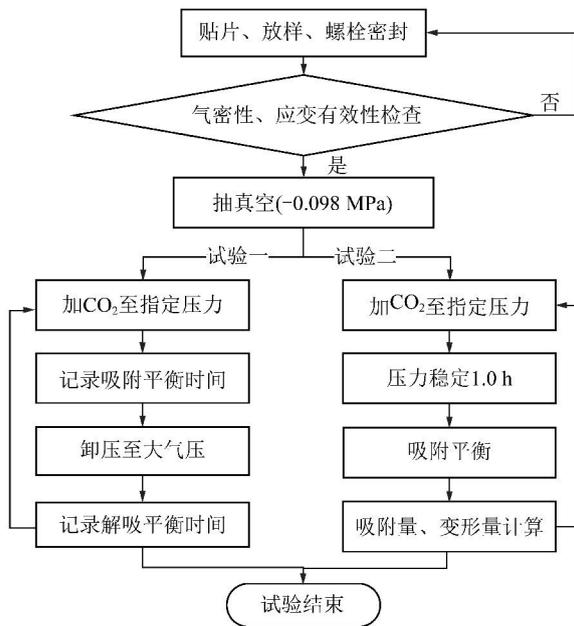


图2 试验流程

Fig. 2 Procedure of shale and coal experiments

## 2.2 试验过程

(1) 试件制备。从同一块页岩、和原煤上垂直于层理方向分别取 4 个 50 mm×100 mm 圆柱试件。在打磨机上将其两端磨平,依次用 180, 600, 1 000, 2 000 目的砂纸将试件表面打磨光滑,放入恒温箱中干燥 24 h。使用电子天平 (FA 2004 型) 对试验样品进行称重,将试件放入密封袋中保存备用,部分试验样品如图 3 所示。

(2) 试验准备。检查试验装置气密性。向参考

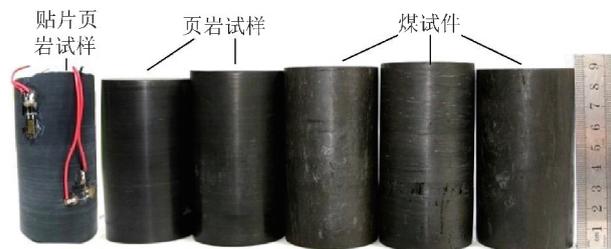


图3 部分试验样品

Fig. 3 Partial test samples

室、吸附室中注入 16 MPa 氦气, 35 °C 条件下保压 12 h, 平均每小时气压变化不超过压力传感器的精度 (24×0.03% MPa)。用 He 两阶段压力平衡法标定吸附室体积  $V_1$  (已知参考室的体积为  $V_0$ )。

(3) 试验过程。① 从密封袋取出试样,沿径向、轴向用胶水各贴两片应变片,待胶水凝固后将应变片连接至应变采集仪。将装有样品的吸附室进行密封后放入 35 °C 恒温水浴,连接好各气体管路。对吸附系统抽真空,至相对真空度稳定于 -0.098 MPa 为止。② 静置 24 h 使主体试验系统和吸附室中样品充分受热。③ 向参考室充入一定量的  $\text{CO}_2$  气体,压力值稳定后打开参考室与吸附室间的阀门,开始等温吸附试验,直至吸附平衡。④ 陆续升高  $\text{CO}_2$  气体压力,重复步骤②,③直至平衡压力达 16 MPa 为止。

## 3 试验结果及分析

### 3.1 变形时间效应对比分析

试验一测得各  $\text{CO}_2$  平衡压力下页岩和煤的吸附、解吸时间以及残余变形量。在 1.32 ~ 8.67 MPa  $\text{CO}_2$  压力范围内,页岩的吸附平衡时间为 9.3 ~ 21.2 h,解吸平衡时间为 10.7 ~ 25.1 h。0.71 ~ 9.42 MPa  $\text{CO}_2$  压力范围内,煤的吸附、解吸平衡时间分别在 4.8 ~ 21.3 h 和 15.4 ~ 24.7 h 间波动。页岩、煤吸附-解吸时间效应对比如图 4 所示。页岩、煤吸附平衡时间随平衡压力升高均以先增大,至临界压力附近急剧减小,然后再增大的规律变化。页岩吸附平衡时间在低压下比煤低,而临界压力附近页岩的平衡时间明显长于煤。页岩和煤的解吸平衡时间均呈现先增大后趋于平衡的变化规律。页岩和煤样分别在平衡压力高于 2.74 MPa 和 0.71 MPa 时产生残余变形,2 者的残余变形量均随平衡压力升高而增大。

上述现象原因在于:① 低压下  $\text{CO}_2$  气体分子在煤岩微孔中运移形式以表面扩散为主,吸附质浓度差是其主要驱动力<sup>[13]</sup>,吸附质浓度与孔隙压力间呈 Langmuir 型关系<sup>[14]</sup>。在低平衡压力下,吸附质浓度差值较小, $\text{CO}_2$  分子只能扩散至试件浅部的微孔中

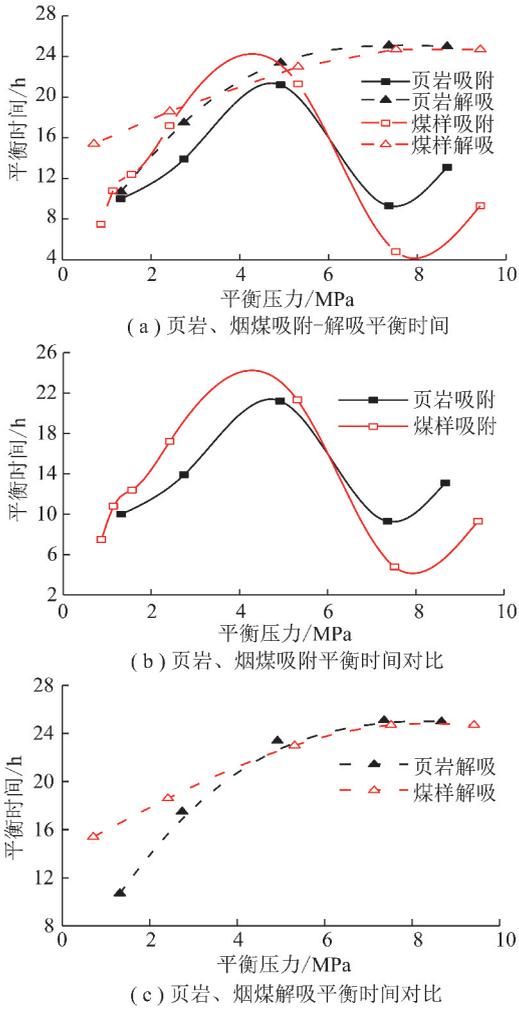


图 4 不同 CO<sub>2</sub> 压力下页岩、烟煤吸附-解吸平衡时间对比  
Fig. 4 Adsorption/desorption equilibrium time with different CO<sub>2</sub> pressure of shale and coal

发生吸附作用,CO<sub>2</sub> 吸附量较小,因而煤岩试样能够在较短时间内达到吸附平衡。② 平衡压力升高,驱动 CO<sub>2</sub> 扩散的浓度差增加,CO<sub>2</sub> 在煤岩中扩散系数增大<sup>[15]</sup>,分子平均自由程减小<sup>[16]</sup>,致使试样对 CO<sub>2</sub> 吸附量增加;另一方面试样受到的有效应力增加<sup>[17]</sup>,煤样渗透率下降<sup>[19-20]</sup>,CO<sub>2</sub> 分子向深部孔隙运移速率减缓。因而二者吸附平衡时间逐渐增加。③ 页岩和煤在临界压力附近表现为平衡时间急剧下降原因:一方面,此压力范围内 CO<sub>2</sub> 密度急剧升高,CO<sub>2</sub> 分子在煤岩基质表面密集排布,流体扩散系数增大<sup>[15]</sup>,促使 CO<sub>2</sub> 分子快速吸附;另一方面,CO<sub>2</sub> 进入边缘相变时密度和黏度(图 5)、固体溶解能力等物性出现大幅度无序涨落<sup>[21]</sup>,处于此温度、压力条件下的 CO<sub>2</sub> 拥有特殊的吸附特性<sup>[20-22]</sup>,造成页岩和煤样吸附平衡时间急剧缩短。④ 平衡压力高于临界压力后,超临界 CO<sub>2</sub> 对黏土矿物的溶解作用使一些封闭型孔变为通孔,使 CO<sub>2</sub> 吸附面积增大;试样的膨胀变形使得页岩

和煤基质受到压缩,孔隙被气压撑大<sup>[16]</sup>,促使页岩、煤对 CO<sub>2</sub> 绝对吸附量继续增加<sup>[23-24]</sup>从而增加吸附平衡时间。同时,高压下 CO<sub>2</sub> 在煤岩孔隙中的运移方式变化,表面扩散占流动通量比例减少,Transition, Fick 扩散通量增加<sup>[16]</sup>,吸附形式变化,多层吸附和大孔径孔隙吸附增加,可能导致吸附平衡时间变长。因此,吸附平衡时间随 CO<sub>2</sub> 压力升高再次表现出增加趋势。解吸过程是在 CO<sub>2</sub> 压力完全释放状态下完成的,驱动孔隙内游离 CO<sub>2</sub> 分子向外扩散的孔隙压力持续降低,小于吸附过程的平衡压力,CO<sub>2</sub> 分子向外的扩散速率小于吸附过程中向深部孔隙的扩散速率,因而页岩和煤样在各个压力下解吸平衡时间均大于吸附平衡时间。随平衡压力增加,CO<sub>2</sub> 浸入试件表面更深部位的孔隙中,吸附气体量持续增加,导致解吸平衡时间逐步增加。随压力增加,解吸平衡时间增加速率减缓,至临界压力后趋于平衡。陈尚斌<sup>[25]</sup>等研究表明,残余变形是由页岩、煤层中封闭型孔隙吸附 CO<sub>2</sub> 难以解吸和部分孔隙解吸 CO<sub>2</sub> 气体时发生快速收缩产生新的微裂隙所致。由后文分析,相同压力下煤样的吸附膨胀变形为页岩的 1.3~3.0 倍。煤样在解吸过程中收缩量更大,加上煤基质脆性较高,在快速收缩时容易产生更多微裂隙。因此在相同平衡压力下,煤样的残余应变比页岩大。

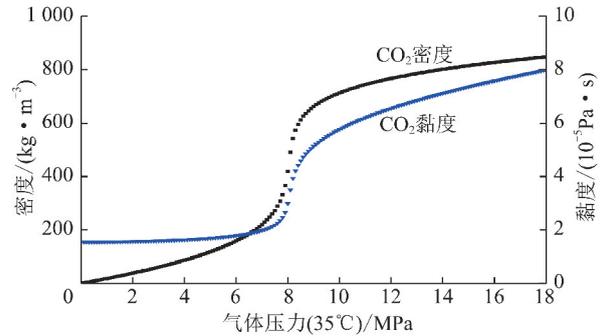


图 5 CO<sub>2</sub> 密度和黏度与压力关系

Fig. 5 Pressure effects on CO<sub>2</sub> density and viscosity

### 3.2 煤岩应变曲线对比分析

图 6 为页岩、煤轴向应变  $\varepsilon_x$ , 径向应变  $\varepsilon_y$  随平衡压力变化曲线。页岩和煤样的轴向应变和径向应变随平衡压力的升高呈现相似的变化规律,各平衡压力下所有样品应变均表现出  $\varepsilon_x > \varepsilon_y$  特征,与学者敖翔<sup>[9]</sup>,PAN<sup>[26]</sup>的研究结论相符。

各平衡压力下页岩轴向应变与径向应变比值如图 7(a) 所示。0~16 MPa 下页岩  $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  值介于 1.226~1.086,且随平衡压力升高,呈现逐渐减小的变化趋势。图 7(b) 为各平衡压力下煤轴向应变与径向应变比值。煤样  $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  值介于 1.742~1.341,随平

衡压力升高,  $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  值波动幅度较大。上述现象可能的原因如下: 页岩中含有石英、钠长石、白云母等硅酸盐矿物, 具有薄片状节理, 其中孔隙、裂隙主要沿垂直

层理方向发育, 这些孔隙裂隙的吸附变形主要反映在垂直于孔隙裂隙延展方向上<sup>[20]</sup>。因此各平衡压力下均表现为  $\varepsilon_x > \varepsilon_y$ 。

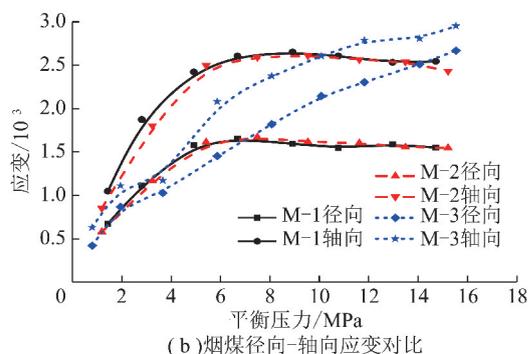
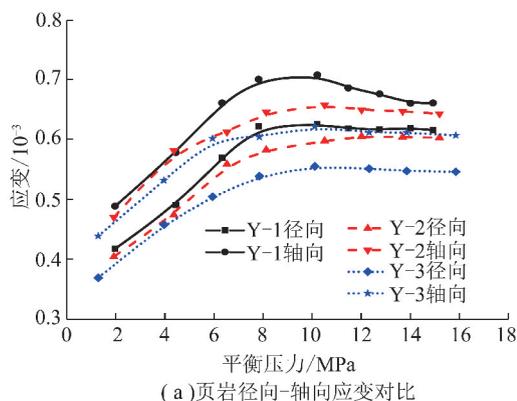


图6 页岩、煤径向-轴向应变对比

Fig. 6 Radial & axial strain of shale and coal

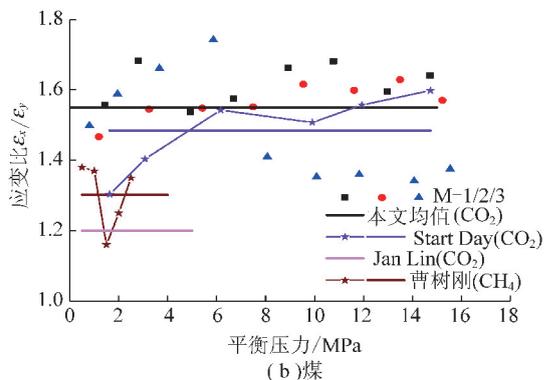
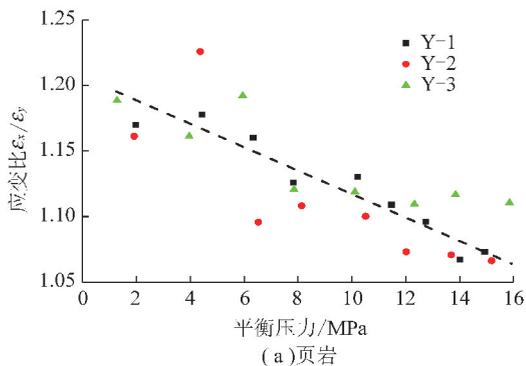


图7 页岩和煤轴向应变与径向应变比

Fig. 7 Axial strain/radial strain values of shale and coal specimens

页岩基质的变形是吸附  $\text{CO}_2$  产生的膨胀变形与受气体压力产生的压缩变形的总和。试件所受的有效应力随平衡压力的升高而增加, 而页岩垂直于层理方向的弹性模量小于平行层理方向的弹性模量<sup>[27]</sup>。气体有效应力作用在试件轴向上产生的压缩变形量比径向上更大, 因而平衡压力越高页岩的变形各向异性越不明显。煤比页岩具有更加发育的层理结构, 应变的方向性更加显著, 3组煤样应变比  $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  均值为 1.55, 明显高于页岩  $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  值。对比学者 JAN Lin<sup>[28]</sup>、START Day<sup>[29]</sup>、曹树刚<sup>[30]</sup> 等对吸附性气体作用下煤样轴、径向应变各向异性研究结果 (图 7(b)), 本文  $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  均值与 START Day 利用光学法测得  $\text{CO}_2$  作用下煤样  $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  均值 1.49 较接近。在几位学者对煤体变形各向异性研究中,  $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  值随平衡压力升高波动明显, 且  $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  均值差异较大。说明煤体吸附膨胀变形各向异性受煤样矿物组成、所处煤层地质条件、吸附气体性质等因素综合影响, 个体差异较大。

### 3.3 吸附与变形对比分析

基于 PEKOT 等<sup>[7]</sup> 提出的吸附量与变形量呈线性相关的理论, 笔者采用文献[28]的方法计算试件的体积应变  $\varepsilon_V = \varepsilon_x + 2\varepsilon_y$ , 对页岩、煤的过剩吸附量和体积应变进行分析。得到页岩吸附量和变形量随平衡压力变化如图 8(a), (b) 所示。页岩和煤吸附量-压力、体积应变-压力关系如图 8(c), (d) 所示。

页岩在 0 ~ 16 MPa  $\text{CO}_2$  压力范围内吸附量为 0.029 ~ 0.082 mmol/g, 体积应变量为  $1.177 \times 10^{-3} \sim 1.958 \times 10^{-3}$ 。煤在 0 ~ 16 MPa 气体压力作用下吸附量为 0.359 ~ 1.421 mmol/g, 体积应变量为  $1.473 \times 10^{-3} \sim 5.935 \times 10^{-3}$ 。对比可得: 相同压力下煤的吸附量约为页岩的 12.0 ~ 17.0 倍, 体积应变量为页岩的 1.3 ~ 3.0 倍。图 8 为页岩和煤样的吸附和变形曲线在形态表现出一致性。页岩与煤样曲线的不同点在于页岩吸附曲线在平衡压力为 10 MPa 左右达到最大, 而煤样吸附曲线在 7 MPa 左右达到最大值。

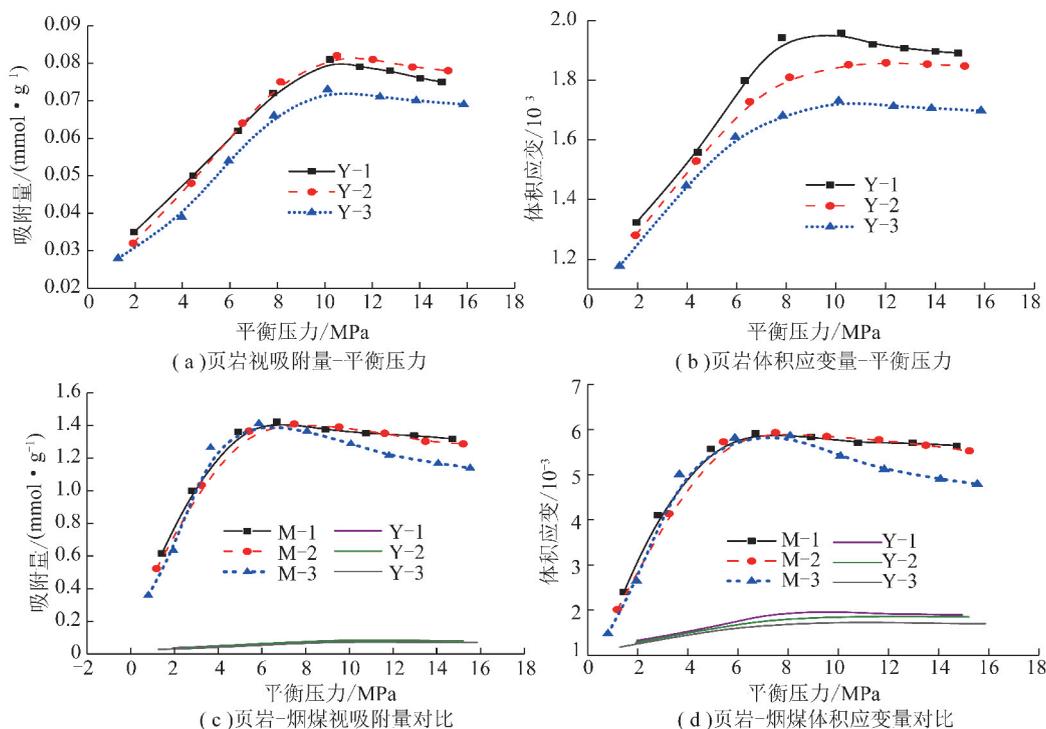


图 8 不同平衡压力下页岩、烟煤吸附量与变形量

Fig. 8 Adsorption capacity and volume strains with different CO<sub>2</sub> pressure of Shale and coal

页岩和煤吸附 CO<sub>2</sub> 的主要场所为小孔及中孔表面<sup>[31]</sup>, 吸附作用主要表现为: 黏土矿物吸附, 基质化学反应和 CO<sub>2</sub> 溶于孔隙表面附着的水中<sup>[32]</sup>。以此分析相同压力下煤吸附量比页岩大的原因可能有: ① 由表 1, 2 对比页岩和煤物理特性可知煤的黏土矿物含量为 18.40% 大于页岩黏土矿物含量 14.80%; 同时煤样与页岩相比拥有更高的孔隙率, CO<sub>2</sub> 分子可以扩散至煤样深部发生吸附作用, 因而煤样的吸附量高于页岩的吸附量。② 当 CO<sub>2</sub> 压力超过临界压力时, CO<sub>2</sub> 发生相变, 密度将在这个阶段内急剧上升<sup>[9]</sup>。由 Gibbs 吸附的定义, 当 CO<sub>2</sub> 密度在某压力下的增长速率与主体相密度随 CO<sub>2</sub> 压力的增长速率相等时达到最大吸附量<sup>[9]</sup>。表 1, 2 中页岩平均单轴抗压强度 128 MPa, 明显大于煤强度(平均坚固性系数  $f=1.34$ ), 因此煤在单位气体压力增量下的体积压缩量较页岩大。煤主体相密度增加速率将在较小压力下达到与 CO<sub>2</sub> 密度增加速率相等, 从而率先达到最大吸附量。

对比 3 组页岩在各平衡压力下 CO<sub>2</sub> 吸附量与体积应变, 得到体积应变-吸附量关系如图 9 所示。对数据进行多种拟合得知, 采用二次函数关系拟合页岩体积应变-吸附量关系时拟合度最高。拟合表达式为

$$\varepsilon_Y = 45.6349n_Y - 294.4445n_Y^2 \quad (R^2 = 0.9879) \quad (1)$$

对 3 组煤试样测试数据做相同处理, 采用一次函数拟合煤的体积应变-吸附量关系时拟合度高达 0.9885, 拟合效果如图 9 所示。拟合表达式为

$$\varepsilon_M = 4.2013n_M \quad (R^2 = 0.9885) \quad (2)$$

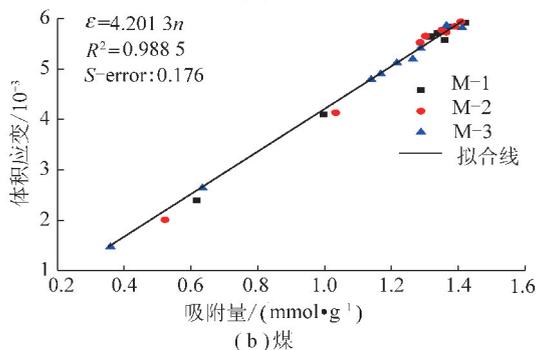
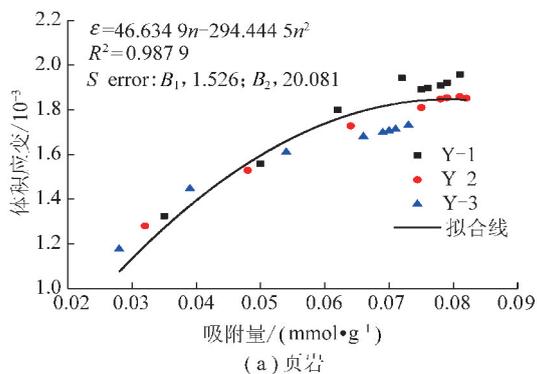


图 9 页岩和煤体积应变随吸附量变化关系

Fig. 9 Relationship between the volumetric strain and the amount of adsorption of shale and coal

由图 9 可知,在试验压力范围内,页岩吸附  $\text{CO}_2$  引起的体积应变量随吸附量的增加而逐渐增大,但增加速率不断减缓。而煤样体积应变量与吸附量呈现良好的线性关系,这是页岩和煤吸附  $\text{CO}_2$  气体发生膨胀变形过程中的主要区别。运用式(1),(2)可在试验压力范围内由  $\text{CO}_2$  吸附量方便地预测出页岩和煤的体积应变量,为后续进一步研究不同沉积环境的页岩以及煤体在  $\text{CO}_2$  作用下变形量和吸附量关系提供参考。

## 4 结 论

(1) 0~6 MPa 内,页岩和煤吸附平衡时间随平衡压力升高而增加;当  $\text{CO}_2$  压力至临界压力附近时,页岩和煤的吸附平衡时间急剧下降至最短(页岩 9.3 h,煤 4.8 h);继续升高平衡压力,平衡时间又呈现增加趋势。页岩和煤解吸平衡时间随平衡压力升高持续增加,至  $\text{CO}_2$  临界压力后缓慢趋于稳定。

(2)  $\text{CO}_2$  作用下页岩膨胀变形的方向性在低压下更显著;0~16 MPa 下  $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  随平衡压力升高呈现出逐渐减小的变化规律:由 1.226 逐渐下降至 1.086。煤样吸附变形的方向性比页岩更突出,但波动性较大, $\varepsilon_x/\varepsilon_y$  均值为 1.55。

(3) 页岩和煤吸附  $\text{CO}_2$  变形特性主要区别在于:页岩吸附  $\text{CO}_2$  体积应变与吸附量满足二次函数关系,而煤吸附  $\text{CO}_2$  体积应变与吸附量呈现正比例函数关系。页岩和煤等温吸附曲线呈现相似规律,分别在平衡压力约为 10 MPa 和 7 MPa 时达到最大吸附量 0.082 mmol/g 和 1.421 mmol/g;相同压力下,煤吸附  $\text{CO}_2$  能力比页岩强 11~16 倍,变形能力比页岩强 0.3~2.0 倍。

## 参考文献 (References):

[1] LIU Faye, ELLETT Kevin, XIAO Yitian, et al. Assessing the feasibility of  $\text{CO}_2$  storage in the New Albany Shale (Devonian-Mississippian) with potential enhanced gas recovery using reservoir simulation [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 17: 111-126.

[2] 张华珍,王利鹏,刘嘉. 煤层气开发技术现状及发展趋势[J]. *石油科技论坛*, 2013, 32(5): 17-27.

ZHANG Huazhen, WANG Lipeng, LIU Jia. Current situation and development trend of coal bed gas development [J]. *Oil Forum*, 2013, 32(5): 17-27.

[3] WONG S, LAW D, DENG X, et al. Enhanced coalbed methane and storage in anthracitic coals; micro-pilot test at South Qinshui, Shanxi, China [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007, 1: 215-222.

[4] ZOU Caineng, YANG Zhi, PAN Songqi. Shale gas formation and oc-

currence in China: An overview of the current status and future potential [J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2016, 90(4): 1249-1283.

[5] 祝捷,张敏,姜耀东,等. 煤吸附解吸  $\text{CO}_2$  变形特征的试验研究 [J]. *煤炭学报*, 2015, 40(5): 1081-1086.

ZHU Jie, ZHANG Min, JIANG Yaodong, et al. Experimental study on the deformation characteristics of coal when adsorption desorption  $\text{CO}_2$  [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(5): 1081-1086.

[6] DAY Stuart, FRY Robyn, SAKUROVS Richard, et al. Swelling of coals by supercritical gases and its relationship to Sorption [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(4): 2777-2783.

[7] PEKOT L J, REEVES S R. Modeling coal matrix shrinkage and differential swelling with  $\text{CO}_2$  injection for enhanced coalbed methane recovery and carbon sequestration applications [R]. Houston, U. S.: Department of Energy, 2002.

[8] HELLER R, ZOBACK M. Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples [J]. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, 2014, 8(2): 14-24.

[9] 敖翔,卢义玉,汤积仁,等. 页岩吸附二氧化碳变形特性试验研究 [J]. *煤炭学报*, 2015, 40(12): 2893-2899.

AO Xiang, LU Yiyu, TANG Jiren, et al. Experimental study on the deformation characteristics of carbon dioxide in shale [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(12): 2893-2899.

[10] 王兰生,邹春艳,郑平,等. 四川盆地地下古生界存在页岩气的地球化学依据 [J]. *天然气工业*, 2009, 29(5): 59-62.

WANG Lansheng, ZOU Chunyan, ZHENG Ping, et al. Geochemical evidence of shale gas in the lower Paleozoic in Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(5): 59-62.

[11] 张东晓,杨婷云. 页岩气开发综述 [J]. *石油学报*, 2013, 34(4): 792-801.

ZHANG Dongxiao, YANG Tingyun. An overview of shale-gas production [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2013, 34(4): 792-801.

[12] 刘延锋,李小春,白冰. 中国  $\text{CO}_2$  煤层储存容量初步评价 [J]. *岩石力学与工程学报*, 2005, 24(16): 2947-2952.

LIU Yanfeng, LI Xiaochun, BAI Bing. Preliminary evaluation of  $\text{CO}_2$  coal seam storage capacity in China [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2005, 24(16): 2947-2952.

[13] 吴克柳,李相方,陈掌星. 页岩气纳米孔气体传输模型 [J]. *石油学报*, 2015, 36(7): 837-848.

WU Keliu, LI Xiangfang, CHEN Zhangxing. A model for gas transport through nanopores of shale gas reservoirs [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(7): 837-848.

[14] 盛茂,李根生,黄中伟,等. 考虑表面扩散作用的页岩气瞬态流动模型 [J]. *石油学报*, 2014, 35(2): 347-352.

SHENG Mao, LI Gensheng, HUANG Zhongwei, et al. Shale gas transient flow model with effects of surface diffusion [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(2): 347-352.

[15] 郭彪,侯吉瑞,于春磊.  $\text{CO}_2$  在多孔介质中扩散系数的测定 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2009, 22(4): 38-42.

GUO Biao, HOU Jirui, YU Chunlei. Determination of diffusion coefficient for carbon dioxide in the porous media [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2009, 22(4): 38-42.

[16] 敖翔. 超临界  $\text{CO}_2$  作用下页岩变形及  $\text{CO}_2$  运移规律研究 [D].

- 重庆:重庆大学,2016.
- AO Xiang. Supercritical CO<sub>2</sub>-induced deformation strain on shale and Supercritical CO<sub>2</sub> migration law in shale [D]. Chongqing: Chongqing University,2016.
- [17] 祝捷,姜耀东,赵毅鑫,等.考虑吸附作用各向异性煤体有效应力[J].中国矿业大学学报,2010,39(5):699-704.
- ZHU Jie,JIANG Yaodong,ZHAO Yixin. Effective stress of anisotropic coal considering adsorption[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2010,39(5):699-704.
- [18] 王登科,魏建平,尹光志.复杂应力路径下含瓦斯煤渗透性变化规律研究[J].岩石力学与工程学报,2012,31(2):303-310.
- WANG Dengke, WEI Jianping, YIN Guangzhi. Investigation on change rule of permeability of coal containing gas under complex stress paths[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2012,31(2):303-310.
- [19] 张宏学,刘卫群,朱立.页岩储层裂隙渗透率模型和试验研究[J].岩土力学,2015,36(3):719-729.
- ZHANG Hongxue, LIU Weiqun, ZHU Li. Fracture permeability model and experiments of shale gas reservoirs [J]. Journal of Geotechnical Mechanics,2015,36(3):719-729.
- [20] 孙扬.天然气藏超临界 CO<sub>2</sub> 埋存及提高天然气采收率机理 [D].南充:西南石油大学,2012.
- SUN Yang. Supercritical CO<sub>2</sub> storage of natural gas reservoirs and mechanism of enhancing natural gas recovery [D]. Nanchong:Southwest Petroleum University,2012.
- [21] SIEMONS Nikolai, BUSCH Andreas. Measurement and interpretation of supercritical CO<sub>2</sub> sorption on various coals[J]. International Journal of Coal Geology,2007,69(4):229-242.
- [22] YANG Nannan, LIU Shuyan, YANG Xiaoning. Molecular simulation of preferential adsorption of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in Namontmorillonite clay material[J]. Applied Surface Science,2015,356:1262-1271.
- [23] 周尚文,王红岩,薛华庆,等.页岩过剩吸附量与绝对吸附量的差异及页岩气储量计算新方法[J].天然气工业,2016,36(11):12-20.
- ZHOU Shangwen, WANG Hongyan, XUE Huaqing, et al. Difference between excess and absolute adsorption capacity of shale and a new shale gas reserve calculation method [J]. Natural Gas Industry, 2016,36(11):12-20.
- [24] 陈尚斌,朱炎铭,王红岩,等.川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J].煤炭学报,2012,37(3):438-444.
- CHEN Shangbin, ZHU Yanming, WANG Hongyan, et al. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin[J]. Journal of China Coal Society,2012,37(3):438-444.
- [25] CHEN Tianyu, Feng Xiating, PAN Zhejun. Experimental study of swelling of organic rich shale in methane[J]. International Journal of Coal Geology,2015,150-151:64-73.
- [26] 衡帅,杨春和,张保平,等.页岩各向异性特征的试验研究[J].岩土力学,2015,36(3):609-616.
- HENG Shuai, YANG Chunhe, ZHANG Baoping, et al. Experimental research on anisotropic properties of shale[J]. Rock and Soil Mechanics,2015,36(3):609-616.
- [27] JAN Lin, TING Ren, WANG Gongda. Experimental study of the adsorption-induced coal matrix swelling and its impact on ECBM [J]. Journal of Earth Science,2017,28(5):917-925.
- [28] DAY Stuart, FRY Robyn, SAKUROVS Richard. Swelling of Australian coals in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. International Journal of Coal Geology,2008,74(1):41-52.
- [29] 曹树刚,张遵国,李毅,等.突出危险煤吸附-解吸瓦斯变形特性试验研究[J].煤炭学报,2013,38(10):1792-1799.
- CAO Shugang, ZHANG Zunguo, LI Yi, et al. Experimental study on gas deformation characteristics of outburst dangerous coal [J]. Journal of China Coal Society,2013,38(10):1792-1799.
- [30] 李子文,林柏泉,郝志勇.煤层孔径分布特征及其对瓦斯吸附的影响[J].煤炭学报,2013,42(6):1047-1053.
- LI Ziwen, LIN Boquan, HAO Zhiyong. Characteristics of pore size distribution of coal and its impacts on gas adsorption [J]. Journal of China Coal Society,2013,42(6):1047-1053.
- [31] CHAREONSUPPANIMIT Pongtorn, MOHAMMAD Sayeed A, ROBINSON Robert L, et al. High-pressure adsorption of gases on shales: Measurements and modeling [J]. International Journal of Coal Geology,2012,95:34-46.