



移动阅读

梁卫国,张倍宁,贺伟,等. 不同阶煤超临界 CO<sub>2</sub> 驱替开采 CH<sub>4</sub> 试验研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 197-203.

doi:10.13225/j.cnki.jccs.YG19.1498

LIANG Weiguo, ZHANG Beining, HE Wei, et al. Experimental research on supercritical CO<sub>2</sub> enhanced coalbed methane recovery in different rank coals[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 197-203. doi:10.13225/j.cnki.jccs.YG19.1498

jccs.YG19.1498

## 不同阶煤超临界 CO<sub>2</sub> 驱替开采 CH<sub>4</sub> 试验研究

梁卫国<sup>1,2</sup>, 张倍宁<sup>3</sup>, 贺伟<sup>1,2</sup>, 姚宏波<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 原位改性采矿教育部重点实验室, 山西 太原 030024; 3. 华能煤炭技术研究有限公司, 北京 100070)

**摘要:** 由于地质成因与孔裂隙结构的差异, 不同阶煤的渗透性与驱替开采 CH<sub>4</sub> 效果不同。为研究超临界 CO<sub>2</sub> 在不同变质程度煤体中驱替开采 CH<sub>4</sub> 的效果, 利用尺寸为 100 mm×100 mm×200 mm 的原煤试件, 在恒定的温压(50 °C, 25 MPa) 条件下, 以 10 MPa 超临界 CO<sub>2</sub> 驱替压力对 4 种不同变质程度的煤(弱黏煤、气煤、1/3 焦煤和无烟煤) 展开试验研究, 结果表明: ① 不同煤阶煤体的孔隙形态与发育程度有较大差异, 弱黏煤孔隙类型以墨水瓶型为主, 无烟煤孔隙为狭缝型, 而气煤与 1/3 焦煤则为楔形或平行板孔; 对比孔隙比表面积, 无烟煤与弱黏煤相对较高, 分别为 259.651 0, 154.066 9 m<sup>2</sup>/g, 而气煤与 1/3 焦煤较低, 分别为 71.235 9, 41.420 1 m<sup>2</sup>/g; ② 煤渗透率受成矿地质环境和构造活动等导致的煤体结构、变质程度、裂隙发育程度、煤岩组成等多种因素的影响, 在相同的有效应力下, 4 种测试煤样渗透率随变质程度升高而逐渐降低, 驱替过程中 CO<sub>2</sub> 注入量也随变质程度升高而降低, 在 25 MPa 围压、10 MPa 注入压力条件下, 弱黏煤、气煤、1/3 焦煤和无烟煤的渗透率分别为 4.58×10<sup>-18</sup>, 2.75×10<sup>-18</sup>, 0.91×10<sup>-18</sup> 和 0.05×10<sup>-18</sup> m<sup>2</sup>, 驱替实验结束时, CO<sub>2</sub> 注入量分别为 18.13, 6.45, 5.01 和 0.78 mol; ③ 4 种煤试件的 CH<sub>4</sub> 产出率和 CO<sub>2</sub> 储存量均表现为气煤>1/3 焦煤>弱黏煤>无烟煤, 孔隙以楔形或平行板孔为主、比表面积较低、渗透率中等的气煤与 1/3 焦煤驱替置换效果相对较好, 反映了超临界 CO<sub>2</sub> 驱替开采 CH<sub>4</sub> 效果是不同变质程度煤孔隙形态、发育程度以及渗透率的综合表现。

**关键词:** 煤层气开采; 超临界 CO<sub>2</sub> 驱替; 不同煤阶; CO<sub>2</sub> 煤层储存

中图分类号: P618.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2020)01-0197-07

### Experimental research on supercritical CO<sub>2</sub> enhanced coalbed methane recovery in different rank coals

LIANG Weiguo<sup>1,2</sup>, ZHANG Beining<sup>3</sup>, HE Wei<sup>1,2</sup>, YAO Hongbo<sup>1,2</sup>

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of In-situ Property-improving Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Huaneng Coal Technology Research Co., Ltd., Beijing 100070, China)

**Abstract:** Due to the difference in geological genesis and pore fissure structure, the permeability and the effect of enhanced coal bed methane recovery in different rank coals are variable. To study the effect of supercritical CO<sub>2</sub> enhanced CH<sub>4</sub> recovery in different rank coals, some experiments were conducted in weakly caking coal, gas coal, 1/3 co-

收稿日期: 2019-11-01 修回日期: 2019-12-12 责任编辑: 郭晓炜

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(51225404); 国家自然科学基金资助项目(51874206); “三晋学者”支持计划资助项目

作者简介: 梁卫国(1972—), 男, 山西孟县人, 教授, 博士生导师。E-mail: liangweiguo@tyut.edu.cn

king coal and anthracite, respectively. Four coal specimens in the dimensions of 100 mm×100 mm×200 mm were investigated at the temperature of 50 °C and the confining stress of 25 MPa. Supercritical CO<sub>2</sub> injection pressure was maintained at 10.0 MPa. The experimental results showed: ① The pores configuration and porosity are different for the four different rank coals. The main pore type in the weakly caking coal is ink-bottle pore, anthracite is narrow-slit pore, while the pore types of gas coal and 1/3 coking coal are wedge pore or parallel plate pore. Anthracite and weakly caking coal have relatively high pore surface areas of 259.651 0 m<sup>2</sup>/g and 154.066 9 m<sup>2</sup>/g respectively, while gas coal and 1/3 coking coal have relatively low pore surface areas of 71.235 9 m<sup>2</sup>/g and 41.420 1 m<sup>2</sup>/g respectively. ② Coal permeability was affected by many factors such as coal structure, coal rank, fracture, coal composition, etc., due to ore-forming geological environment and tectonic activity. Permeabilities of four tested coal samples decreased with the coal rank, and the permeabilities in weakly caking coal, gas coal, 1/3 coking coal and anthracite were 4.58×10<sup>-18</sup>, 2.75×10<sup>-18</sup>, 0.91×10<sup>-18</sup> and 0.05×10<sup>-18</sup> m<sup>2</sup>, respectively at 10 MPa injection pressure. CO<sub>2</sub> injection amounts decreased with coal rank, which were 18.13, 6.45, 5.01 and 0.78 mol in the weakly caking coal, gas coal, 1/3 coking coal and anthracite, respectively. ③ The results of CH<sub>4</sub> recovery rate and CO<sub>2</sub> sequestrated volume show that gas coal is better than 1/3 coking coal, weakly caking coal and anthracite. The effect of supercritical CO<sub>2</sub> enhanced CH<sub>4</sub> recovery of gas coal and 1/3 coking coal with wedge pore or parallel plate pore, low surface area and medium permeability is relatively good, which is a comprehensive expression of pore configuration, porosity and permeability in different rank coals.

**Key words:** CBM recovery; supercritical CO<sub>2</sub> displacement; different rank coal; CO<sub>2</sub> storage in coal bed

随着经济的快速发展,人类对于煤、石油和天然气等化石燃料的消耗逐年升高,由此产生的CO<sub>2</sub>也由1970年的148亿t/a增加至2016年的358亿t/a<sup>[1]</sup>。CO<sub>2</sub>作为重要的温室气体之一,大量排放必然会引起全球变暖等问题,对生态环境和社会的可持续发展带来负面影响<sup>[2]</sup>。将CO<sub>2</sub>注入深部煤层,不仅可以实现CO<sub>2</sub>的长期封存,而且还可以驱替出清洁的煤层气资源,提高采出率,一举双效。

大量试验和理论证实煤对CO<sub>2</sub>的吸附能力强于CH<sub>4</sub><sup>[3-6]</sup>,BAE<sup>[7]</sup>,BATTISTUTTA等<sup>[8]</sup>研究发现CO<sub>2</sub>的吸附能力约为CH<sub>4</sub>的1.15~3.16倍;KROOSS等<sup>[9]</sup>、FITZGERALD等<sup>[10]</sup>研究表明随着温度的升高,煤体对CH<sub>4</sub>的吸附能力逐渐降低;CUI等<sup>[11]</sup>从煤基质的官能团结构和CO<sub>2</sub>物理化学性质分析,得出了CO<sub>2</sub>在煤体中具有更强的扩散性能和更强吸附性的结论;梁卫国等<sup>[12]</sup>从有效应力、热力学和能量平衡理论等方面对注CO<sub>2</sub>驱替开采煤层气的机理和规律进行了可行性分析。

随着埋深的逐步增加,原位煤层的温度和压力也在逐渐增大,当埋深超过800 m后,原位的温压环境使CO<sub>2</sub>很容易达到超临界状态(31.1 °C, 7.38 MPa)。PERERA等<sup>[13]</sup>和RANATHUNGA等<sup>[14]</sup>对不同状态CO<sub>2</sub>渗透性进行了研究,发现在烟煤和褐煤中,当CO<sub>2</sub>由气态变为超临界态时,煤体渗透率明显下降;WANG等<sup>[15]</sup>研究发现,超临界CO<sub>2</sub>会改

变煤体表面含氧官能团的分布,进而对煤体的吸附能力产生影响,在超临界CO<sub>2</sub>作用后,煤体的CH<sub>4</sub>吸附能力上升,CO<sub>2</sub>吸附能力下降。

我国煤炭资源丰富,从低变质程度的褐煤到高变质程度的无烟煤均有分布,在不同变质程度的煤层中均蕴含大量的煤层气资源<sup>[16]</sup>,但由于各变质程度煤层渗透率均较低(0.002×10<sup>-15</sup>~16.17×10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>),且渗透率小于1×10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>的煤层占已探明煤资源总量的72%<sup>[17]</sup>,导致煤层气开采较为困难<sup>[18]</sup>,因此有必要开展不同阶煤超临界CO<sub>2</sub>驱替开采CH<sub>4</sub>的研究。为最大程度还原煤层的温压环境和孔裂隙结构,笔者选用大尺寸(100 mm×100 mm×200 mm)原煤试件,对弱黏煤、气煤、1/3焦煤和无烟煤进行超临界CO<sub>2</sub>驱替CH<sub>4</sub>试验,并对驱替效果进行综合评价分析,对未来的工业应用有一定的参考价值。

## 1 实验方法

### 1.1 煤样制备

本次实验选取4种不同煤阶的煤样,其中,1号试件取自山西大同煤田东周窑煤矿12号煤层,煤阶属弱黏煤;2号试件取自山西河东煤田斜沟煤矿8号煤层,煤阶属气煤;3号试件取自山西宁武煤田轩岗矿区刘家梁煤矿2号煤层,煤阶属1/3焦煤;4号试件取自山西沁水煤田寺河矿3号煤层,煤阶属无烟煤(图1)。根据国标GB/T 212—2008对4组煤样进行工业分析测定,结果见表1。



图 1 煤样试件

Fig. 1 Coal samples

表 1 煤样工业分析

Table 1 Industrial analysis of the coal %

煤样编号	煤阶	$M_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$	$A_{ad}$
1	弱黏煤	6.23	24.68	58.00	17.32
2	气煤	0.63	30.45	61.63	7.92
3	1/3 焦煤	1.60	17.49	56.01	26.50
4	无烟煤	2.54	7.92	70.42	19.62

为保证实验煤样试件能较好地反映煤层原位的赋存状态,在工作面选取无明显扰动的大块煤样,经保鲜膜包裹、蜡封、防震处理和装箱后,运回实验室。为防止加工过程中剧烈扰动对煤体原始结构的影响,利用线切割设备对煤样试件进行缓慢切割,切割速度控制在 10 mm/h。线切割设备内置的切割轨迹控制系统可直接将试件加工至 100 mm×100 mm×200 mm 的实验尺寸。煤样高度方向平行层理,同时也是气体的注入方向。

## 1.2 实验装置

本次实验在位于原位改性采矿教育部重点实验室的 MCQ-II 型超临界 CO<sub>2</sub> 驱替煤层 CH<sub>4</sub> 装置(图 2)上进行,该装置的轴压/围压加载子系统可为实验试件提供 0.1~70 MPa 的稳定轴压/围压,温度控制装置可保证试件始终处于设定温度(室温~70 ℃),位于加持器入口前端的调压阀和预热装置可控制注入气体的压力和温度。CH<sub>4</sub> 参考罐置于恒温箱中,通过体积法(国标 GB/T 19560—2008)计量注入夹持器中 CH<sub>4</sub> 的量,CO<sub>2</sub> 注入量通过夹持器前端的高精度天平利用称重法计量,装置的具体参数介绍可参考文献[19-20]。

## 1.3 实验方案

利用加工完成的弱黏煤、气煤、1/3 焦煤和无烟煤试件,进行 50 ℃,25 MPa 静水压力条件下的超临界 CO<sub>2</sub> 驱替煤层 CH<sub>4</sub> 实验,驱替压力为 10 MPa,具体实验步骤:

(1)煤样试件装入夹持器后,打开轴压/围压加

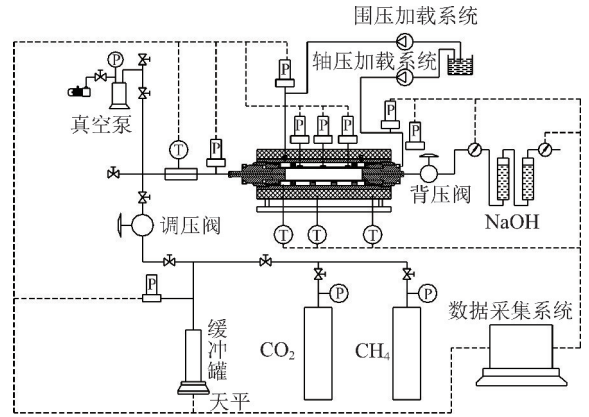


图 2 试验装置示意

Fig. 2 Sketch of the experimental equipment

载子系统,交替加载压力至 25 MPa,打开温度控制装置,逐步将试件加热至 50 ℃。

(2)关闭加持器出口,使用氦气检查装置的气密性,检查完成后,打开抽真空系统,对测试煤样进行连续 24 h 的抽真空处理。

(3)关闭抽真空系统,利用增压泵向储罐内注入约 20 MPa 的 CH<sub>4</sub>,打开调压阀和预热装置,以 8 MPa 的压力持续向测试煤样中注入,当吸附结束前 6 h,CH<sub>4</sub> 储罐压力波动范围在±0.01 MPa 内时,认为吸附过程达到平衡状态。

(4)调节调压阀,以 10 MPa 压力持续向煤体中注入 12 h 的超临界 CO<sub>2</sub>,并保持夹持器出口打开。

(5)利用气体收集袋定时采集出口气体(采气间隔:0~0.5 h 为每 5 min 采集 1 次,0.5~2 h 为每 10 min 采集 1 次,2~10 h 为每 20 min 采集 1 次,10~12 h 为每 30 min 采集 1 次),并使用气相色谱仪对采集气体进行分析,驱替实验结束后,停止 CO<sub>2</sub> 注入,交替卸载压力,换装下一块煤样试件。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 不同煤阶煤的孔隙结构

由吸附和凝聚理论可知,凝聚和蒸发时相对压力的差异会导致吸附曲线和脱附曲线的分离,形成吸附回线(迟滞环),迟滞环的形状与煤的孔隙形态有关。驱替实验开始前,首先在 Micromeritics ASAP 2020 上对 4 种煤阶的粉末样品进行低温液氮吸附实验,分析不同煤阶煤的孔隙形态和大小。

图 3 分别为弱黏煤、气煤、1/3 焦煤和无烟煤的低温液氮吸附回线,由图 3 可见,弱黏煤的脱附曲线在相对压力为 0.5 左右处急剧下滑,吸附和脱附曲线整体呈“大刀型”,存在明显的迟滞环,表明孔隙形态主要以墨水瓶孔为主,该类孔隙利于气体吸附但难以

解吸;气煤的吸附曲线和脱附曲线基本一致,说明孔隙中的凝聚和蒸发压力相同,此类孔隙主要为一段封闭的平行板孔及楔形孔,利于气体的渗透和扩散;1/3焦煤脱附曲线在相对压力0.5左右有轻微的下降,迟滞环较小,该类型孔隙一般为渗透性较好的平行板孔或

楔形孔;无烟煤较为特殊,脱附曲线在相对压力低于0.9后开始出现上扬,且在测试结束时吸附曲线和脱附曲线没有闭合,说明煤中的孔隙主要以狭缝形孔为主含少量两端开口孔,该类型孔隙吸附能力较强但透气性很差。

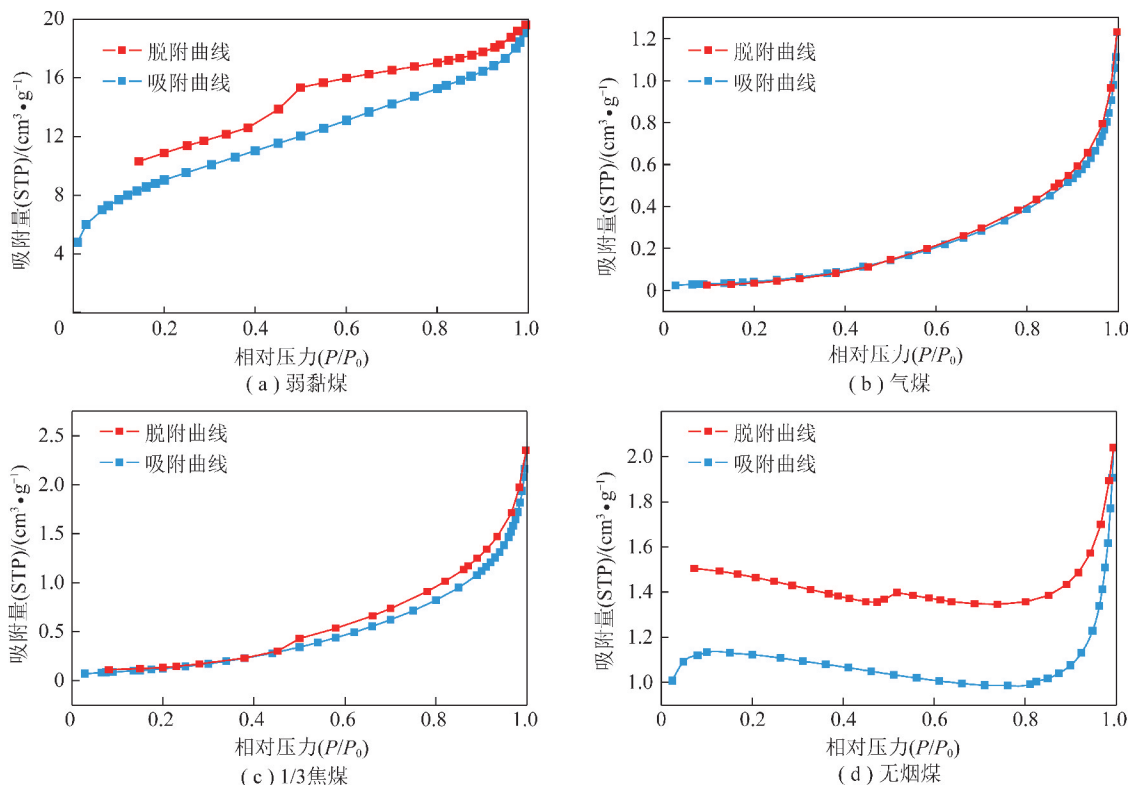


图3 不同煤阶煤低温液氮等温吸附回线

Fig. 3 Low-temperature liquid nitrogen adsorption loops in different rank coals

此外,还利用不同煤阶的样品在 Micromeritics ASAP 2020 Plus 上进行低温液态  $\text{CO}_2$  吸附实验,测试煤微孔的大小。综合低温液氮吸附和低温液态  $\text{CO}_2$  吸附测试结果可知:弱黏煤孔隙十分发育,小孔和中孔( $\geq 2$  nm)的 BET 比表面积为  $32.8103 \text{ m}^2/\text{g}$ ,微孔( $\leq 2$  nm)的 D-R 比表面积为  $154.0669 \text{ m}^2/\text{g}$ ;气煤的小孔和中孔的 BET 比表面积为  $0.2027 \text{ m}^2/\text{g}$ ,微孔的 D-R 比表面积为  $71.2359 \text{ m}^2/\text{g}$ ;1/3焦煤的微孔的 D-R 比表面积为  $41.4201 \text{ m}^2/\text{g}$ ,在4种煤阶中最小,小孔和中孔的 BET 比表面积为  $0.5618 \text{ m}^2/\text{g}$ ,比气煤发育;无烟煤具有4种煤阶中最发育的微孔,D-R 比表面积达  $259.6510 \text{ m}^2/\text{g}$ ,而小孔和中孔的 D-R 比表面积也大于1/3焦煤和气煤,为  $3.6125 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

## 2.2 不同煤阶煤的渗透性

课题组在前期研究过程中,对本次实验取回的同一工作面同一批次弱黏煤、气煤、1/3焦煤和无烟煤的渗透性进行了研究<sup>[21]</sup>。

图4为恒定  $50^\circ\text{C}$  条件下,超临界  $\text{CO}_2$  在弱黏煤、

气煤、1/3焦煤和无烟煤中的渗透率随有效应力的变化<sup>[21]</sup>。由图4可知,超临界  $\text{CO}_2$  在4种煤试件中的渗透率均随有效应力增加呈负指数降低,且在相同的有效应力条件下,煤变质程度越高,渗透率越低。在25 MPa 围压、10 MPa 注入压力条件下,弱黏煤、气煤、1/3焦煤和无烟煤渗透率分别为  $4.58 \times 10^{-18}$ ,  $2.75 \times 10^{-18}$ ,  $0.91 \times 10^{-18}$  和  $0.05 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ 。

## 2.3 驱替过程中的气体产量分析

图5为  $50^\circ\text{C}$ , 25 MPa 静水压力条件下,超临界  $\text{CO}_2$  驱替弱黏煤、气煤、1/3焦煤和无烟煤试件中  $\text{CH}_4$  时,产出气体中的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  体积分数随驱替时间的变化。为便于比较,采用产出气体中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  体积分数相等(交点)时发生的时间作为判别产出气体体积分数变化快慢的依据。在弱黏煤、气煤、1/3焦煤和无烟煤中出现  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  体积分数相等的时间分别为0.67, 6.00, 3.67和3.75 h。

弱黏煤中进行驱替试验时,在超临界  $\text{CO}_2$  注入初期,产出气体中  $\text{CH}_4$  体积分数随驱替时间下降较快,在1.25 h时  $\text{CH}_4$  体积分数已降至7.46%,之后,

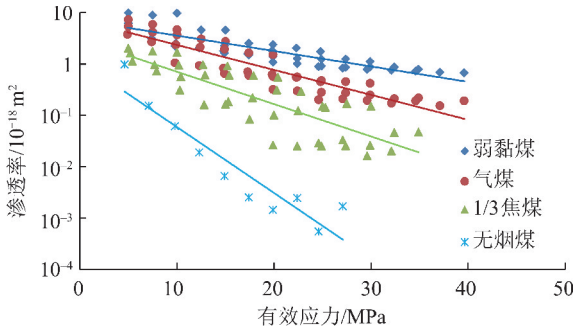
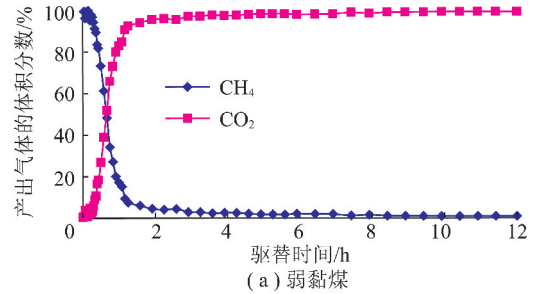


图4 超临界 CO<sub>2</sub> 在不同变质程度煤样渗流过程中, 渗透率随有效应力的变化<sup>[21]</sup>

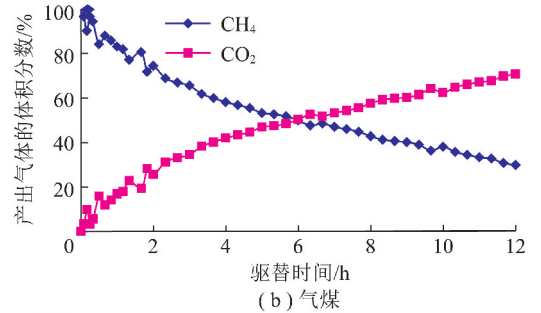
Fig. 4 Permeability of different rank coal variation with injection pressure<sup>[21]</sup>

CH<sub>4</sub> 体积分数下降逐渐趋于平缓,在实验结束时 CH<sub>4</sub> 体积分数约为 0.79%;相较于弱黏煤,超临界 CO<sub>2</sub> 在驱替气煤中的 CH<sub>4</sub> 时,产出气体中的 CH<sub>4</sub> 体积分数随时间下降较为缓慢,在驱替结束时 CH<sub>4</sub> 体积分数仍高达 29.61%;1/3 焦煤和无烟煤中 CH<sub>4</sub> 体积分数变化规律相似,在超临界 CO<sub>2</sub> 注入初期 CH<sub>4</sub> 体积分数下降较快,之后下降幅度减缓,在驱替结束时,1/3 焦煤和无烟煤产出气体中 CH<sub>4</sub> 体积分数分别为 22.02% 和 34.21%。

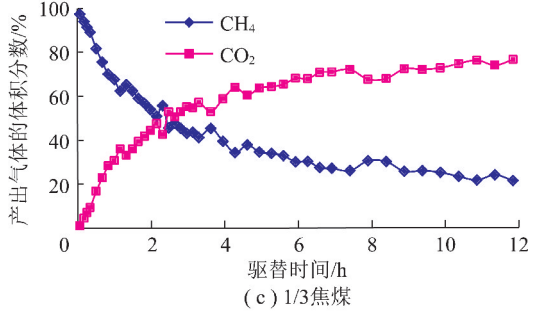
弱黏煤渗透性较好,超临界 CO<sub>2</sub> 可快速进入煤样,但由于煤中孔隙结构以墨水瓶型孔为主,CH<sub>4</sub> 解吸较为困难,使得 CO<sub>2</sub> 可以快速驱替出煤样中的游离 CH<sub>4</sub>,但无法通过竞争吸附大量持续置换出吸附的 CH<sub>4</sub>,因此,在超临界 CO<sub>2</sub> 注入初期出口 CH<sub>4</sub> 体积分数下降较快,当注入时间达到 1.25 h 时,出口 CH<sub>4</sub> 体积分数已低至 7.46%,且随着驱替进行,CH<sub>4</sub> 体积分数进一步降低;气煤渗透性较好,有利于 CO<sub>2</sub> 迅速进入煤样内部,且气煤孔隙结构以透气性良好的楔形孔和一端开口的平行板孔为主,利于 CO<sub>2</sub> 进入和 CH<sub>4</sub> 解吸,驱替过程中,CO<sub>2</sub> 不仅可以快速驱替出煤样中游离的 CH<sub>4</sub>,良好的孔隙结构有利于 CO<sub>2</sub> 顺利进入孔隙与 CH<sub>4</sub> 进行竞争吸附,解吸的 CH<sub>4</sub> 也可快速运移出孔隙,保证了出口气体中始终保持较高的 CH<sub>4</sub> 百分含量;1/3 焦煤渗透性位于气煤和无烟煤之间,孔隙结构以透气性较好的平行板孔和楔形孔为主,利于 CO<sub>2</sub> 吸附和 CH<sub>4</sub> 解吸,在保证 CH<sub>4</sub> 有较顺利的运行通道的同时又提供给 CO<sub>2</sub> 更多时间进行竞争吸附,因此,在驱替过程中,产出气体中始终保持了较高的 CH<sub>4</sub> 体积分数;无烟煤中孔隙结构以易吸附难解吸的狭缝型孔隙为主,煤样中吸附了大量的 CH<sub>4</sub> 但难以解吸,且无烟煤渗透性差,CO<sub>2</sub> 注入缓慢,CO<sub>2</sub> 先驱替出游离 CH<sub>4</sub>,之后与裂隙表面 CH<sub>4</sub> 进行竞争吸



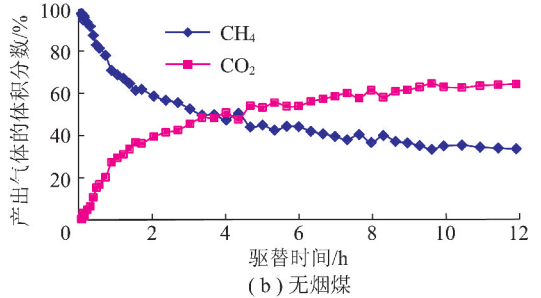
(a) 弱黏煤



(b) 气煤



(c) 1/3焦煤



(d) 无烟煤

图5 产出气体的百分含量随驱替时间的变化

Fig. 5 Variation of yielded gas percentage with time in different rank coal

附,在试验时间内产出气体中 CH<sub>4</sub> 百分含量较高,但产量较小。

## 2.4 不同煤阶煤的驱替和储存效果分析

CH<sub>4</sub> 和超临界 CO<sub>2</sub> 在煤体运移过程中由于孔隙压力的变化体积会不断发生改变,因此使用物质的量对驱替过程中的 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 进行计量,并利用 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 置换驱替比(储存 CO<sub>2</sub> 量/产出 CH<sub>4</sub> 量)、CH<sub>4</sub> 产出率(产出 CH<sub>4</sub> 量/煤中原有 CH<sub>4</sub> 量)和 CO<sub>2</sub> 储存率(储存 CO<sub>2</sub> 量/注入 CO<sub>2</sub> 量)对驱替效果进行分析。

表2为12 h实验时间内,4种煤阶煤样中超临界 CO<sub>2</sub> 驱替 CH<sub>4</sub> 的结果。可以看出,煤样渗透率越高,CO<sub>2</sub> 注入量越大。弱黏煤、气煤、1/3焦煤和无烟煤

表 2 不同煤阶煤中超临界 CO<sub>2</sub> 驱替 CH<sub>4</sub> 实验结果  
Table 2 Supercritical CO<sub>2</sub> enhanced CH<sub>4</sub> in different rank coals

煤样	气体类型	注入量/ mol	产出量/ mol	煤样中储存量/mol		CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 置换驱替比	CH <sub>4</sub> 产 出率/%	CO <sub>2</sub> 储存 率/%
				驱替前	驱替后			
弱黏煤	CH <sub>4</sub>	2.15	1.18	2.15	0.98	1.80	54.64	11.69
	CO <sub>2</sub>	18.13	16.01	0	2.12			
气煤	CH <sub>4</sub>	2.26	1.97	2.49	0.29	1.56	87.06	47.85
	CO <sub>2</sub>	6.45	3.36	0	3.08			
1/3 焦煤	CH <sub>4</sub>	1.56	1.26	1.56	0.30	2.34	80.87	59.18
	CO <sub>2</sub>	5.01	2.04	0	2.96			
无烟煤	CH <sub>4</sub>	2.00	0.26	2.00	1.74	1.66	13.03	55.51
	CO <sub>2</sub>	0.78	0.35	0	0.43			

在实验时间内,CO<sub>2</sub> 注入量分别为 18.13,6.45,5.01 和 0.78 mol。

原位条件下,气体在煤体中可分为吸附和游离两种状态,一般认为,煤孔隙的比表面积与煤的吸附能力密切相关,比表面积越大,吸附能力越强;游离态的气体主要储存于裂隙和孔隙中,在较高的孔隙压力条件下,发育的裂隙结构中也可储存可观的游离态气体。

在相同的外部驱替条件下(驱替温度、驱替压力、体积应力、驱替工艺等),煤本身的渗透率、孔隙形态和发育程度会影响超临界 CO<sub>2</sub> 驱替效果。弱黏煤具有较好的渗透性,实验过程中约有 18.13 mol 的 CO<sub>2</sub> 注入煤样,但是墨水瓶性为主的孔隙结构使得 CH<sub>4</sub> 难以解吸,产出 CH<sub>4</sub> 中以游离态 CH<sub>4</sub> 为主,使得 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 置换驱替比仅为 1.80。同时,由于弱黏煤发育的孔裂隙中储存了丰富的游离 CH<sub>4</sub>,煤样的 CH<sub>4</sub> 产出率达到 54.64%。

在 4 种煤样中,气煤和 1/3 焦煤的渗透性位于弱黏煤和无烟煤之间,中等的渗透性不仅保证 CO<sub>2</sub> 可以较为顺利的进入煤样,还为 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 竞争吸附提供了充分的时间。楔形孔和平行板孔为主的孔隙结构十分有利于 CO<sub>2</sub> 进入孔隙和解吸 CH<sub>4</sub> 的运移,保证了驱替置换的持续进行,因此两种煤样中产出气体的 CH<sub>4</sub> 百分含量始终较高,气煤和 1/3 焦煤的 CH<sub>4</sub> 产出率分别为 87.06% 和 80.87%,CO<sub>2</sub> 储存率分别为 47.85% 和 59.18%,驱替置换效果较好。

无烟煤具有 4 种煤阶中最为发育的微孔结构,煤吸附能力较强,驱替过程中,CO<sub>2</sub> 储存率达 55.51%。但由于狭缝型的孔隙结构使得 CH<sub>4</sub> 解吸较为困难,较差的渗透性使得解吸 CH<sub>4</sub> 也难以快速运出煤样,试验时间内,仅产出 0.43 mol 的 CH<sub>4</sub>,CH<sub>4</sub> 产出率为 13.03%。

### 3 结 论

(1)煤孔隙结构随变质程度呈先降低后升高的变化趋势,弱黏煤、气煤、1/3 焦煤和无烟煤的微孔的 D-R 比表面积分别为 154.066 9,71.235 9,41.420 1,259.651 0 m<sup>2</sup>/g,孔隙类型分别为墨水瓶型孔隙、楔形孔和一端开口的平行板孔、楔形孔和平行板孔、狭缝型孔为主。

(2)煤体渗透率与煤体结构、变质程度、裂隙发育程度、煤岩组成等多种因素有关,在相同的有效应力下,4 种不同地质背景条件煤样的渗透率随变质程度提高而逐渐降低。在 25MPa 静水压力、10 MPa 注入压力条件下,超临界 CO<sub>2</sub> 在弱黏煤、气煤、1/3 焦煤和无烟煤中的渗透率分别为  $4.58 \times 10^{-18}$ ,  $2.75 \times 10^{-18}$ ,  $0.91 \times 10^{-18}$  和  $0.05 \times 10^{-18}$  m<sup>2</sup>。

(3)在恒定的温压条件下(50 ℃,25 MPa 静水压力和 10 MPa 驱替压力),4 种煤试件的 CH<sub>4</sub> 产出率和 CO<sub>2</sub> 储存量均为气煤>1/3 焦煤>弱黏煤>无烟煤。在 12 h 驱替过程中,气煤和 1/3 焦煤产出气体中始终保持较高的 CH<sub>4</sub> 体积分数,CH<sub>4</sub> 产出率达 80% 以上,CO<sub>2</sub> 储存效率超过 47%;弱黏煤驱替过程中 CH<sub>4</sub> 体积分数衰减较快,CO<sub>2</sub> 储存率为 11.69%;无烟煤渗透性差,驱替过程中 CH<sub>4</sub> 产出率仅有 13.03%。

(4)除外部的驱替条件外(驱替温度、驱替压力、体积应力、驱替工艺等),驱替效果还受煤变质程度、渗透率和孔隙类型的影响。渗透性好,孔隙类型(如平行板孔、楔形孔)易于气体吸附和解吸的煤样驱替效果好;渗透性好,孔隙类型(如墨水瓶孔)不利于气体解吸的煤样驱替效果次之;渗透性差,孔隙类型(如墨水瓶孔、狭缝型孔)不利于气体解吸的煤样驱替效果较差。

### 参考文献 (References):

[1] JANSSENS Maenhout G, CRIPPA M, GUIZZARDI D, et al. Fossil

- CO<sub>2</sub> and GHG emissions of all world countries [R]. Luxembourg, 2017;3-6.
- [2] PACHAURI R K, REISINGER A. Climate change 2007; Synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the fourth assessment report [M]. Switzerland; Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, 2008;104.
- [3] HU H H, LI X C, FANG Z M, et al. Small-molecule gas sorption and diffusion in coal; Molecular simulation [J]. Energy, 2010, 35: 2939-2944.
- [4] YU H G, ZHOU L L, GUO W J, et al. Predictions of the adsorption equilibrium of methane/carbon dioxide binary gas on coals using Langmuir and ideal adsorbed solution theory under feed gas conditions [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73:115-129.
- [5] GENSTERBLUM Y, MERKEL A, BUSCH A, et al. High-pressure CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture [J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 118:45-57.
- [6] ZHANG D F, CUI Y J, LIU B, et al. Supercritical pure methane and CO<sub>2</sub> adsorption on various rank coals of China; Experiments and modeling [J]. Energy & Fuels, 2011, 25:1891-1899.
- [7] BAE J S, BHATIA S K. High-pressure adsorption of methane and carbon dioxide on coal [J]. Energy Fuels, 2006, 20:2599-2607.
- [8] BATTISTUTTA E, VAN Hemert P, LUTYNSKI M, et al. Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 84:39-48.
- [9] 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.
- [10] FITZGERALD J E, PAN Z, SUDIBANDRIYO M, et al. Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet Tiffany coal [J]. Fuel, 2005, 84:2351-2363.
- [11] CUI X, BUSTIN R M, DIPPLE G. Selective transport of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in coals; Insights from modeling of experimental gas adsorption data [J]. Fuel, 2004, 83 (3):293-303.
- [12] 梁卫国, 张倍宁, 黎力, 等. 注能(以 CO<sub>2</sub> 为例)改性驱替开采 CH<sub>4</sub> 理论与实验研究 [J]. 煤炭学报, 2018, 43 (10): 2839-2847.
- LIANG Weiguo, ZHANG Beining, LI Li, et al. Theory and experimental study of CBM recovery driven by energy boosting [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43 (10): 2839-2847.
- [13] PERERA M, RANJITH P, AIREY D, et al. Sub-and super-critical carbon dioxide flow behavior in naturally fractured black coal; An experimental study [J]. Fuel, 2011, 90 (11): 3390-3397.
- [14] RANATHUNGA A, PERERA M, RANJITH P, et al. Super-critical carbon dioxide flow behaviour in low rank coal; A meso-scale experimental study [J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2017, 20: 1-13.
- [15] WANG Q Q, ZHANG D F, WANG H H, et al. Influence of CO<sub>2</sub> exposure on high-pressure methane and CO<sub>2</sub> adsorption on various rank coals; Implications for CO<sub>2</sub> sequestration in coal seams [J]. Energy & Fuels, 2015, 29:3785-3795.
- [16] 李景明, 巢海燕, 李小军, 等. 中国煤层气资源特点及开发对策 [J]. 天然气工业, 2009, 29 (4): 9-13.
- LI Jingming, CHAO Haiyan, LI Xiaojun, et al. Characteristics and development countermeasures of coalbed methane resources in China [J]. Natural Gas Industry, 2009, 29 (4): 9-13.
- [17] 刘延锋, 李小春, 白冰. 中国 CO<sub>2</sub> 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 estimation of CO<sub>2</sub> storage capacity of coalbeds in China [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24 (16): 2947-2952.
- [18] WANG J, WU R, ZHANG P. Characteristics and applications of gas desorption with excavation disturbances in coal mining [J]. International Journal of Coal Science and Technology, 2015, 2 (1): 30-37.
- [19] 梁卫国, 张倍宁, 韩俊杰, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 驱替煤层 CH<sub>4</sub> 装置及试验研究 [J]. 煤炭学报, 2014, 39 (8): 1511-1520.
- LIANG Weiguo, ZHANG Beining, HAN Junjie, et al. Experimental study of coal bed methane displacement and recovery by super critical carbon dioxide injection [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39 (8): 1511-1520.
- [20] 梁卫国, 张倍宁, 黎力, 等. 注能(以 CO<sub>2</sub> 为例)改性驱替开采 CH<sub>4</sub> 理论与实验研究 [J]. 煤炭学报, 2018, 43 (10): 2839-2847.
- LIANG Weiguo, ZHANG Beining, LI Li, et al. Theory and experimental study of CBM recovery driven by energy boosting [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43 (10): 2839-2847.
- [21] 张倍宁. 超临界 CO<sub>2</sub> 在不同阶煤层中的渗流规律及煤体变形特征研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- ZHANG Beining. Investigation of supercritical CO<sub>2</sub> flow behavior and mechanical deformation in different rank coals [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.