

SCCO₂作用下不同含水性煤孔裂隙结构变化机制

张小东¹, 靳沙沙¹, 张瑜², 张硕¹, 韩磊¹

(1. 河南理工大学 能源科学与工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 河南省资源环境调查一院, 河南 郑州 450000)

摘要:深部煤层封存CO₂增产CH₄产出过程中, 处于超临界状态的CO₂(SCCO₂)与煤中矿物质发生反应, 改变煤的孔隙性, 进而影响煤层封存CO₂的效果和甲烷增产效果。为发现SCCO₂-H₂O-煤岩作用对煤中孔隙的影响特征, 以焦煤为研究对象, 开展了不同含水条件下的超临界CO₂改造煤实验, 基于矿物组成和孔隙性测定结果, 对比煤中主要矿物质和不同尺度的孔裂隙变化的差异, 探讨了不同含水状态下SCCO₂流体对孔裂隙性的作用机制。研究表明: ①SCCO₂作用后, 煤体表面粗糙、疏松, 且由于矿物溶蚀使得一些裂隙得到贯通, 微裂隙连通性增强。②SCCO₂流体对煤具有“扩孔”作用, 表现为微、小孔含量下降, 中、大孔占比升高, 也即微、小孔隙向大孔隙的转化, 且孔隙连通性改善; 进一步发现, 萃余煤吸附孔的分形维数稍微增加, 粗糙度增大, 而渗流孔的分形维数显著降低, 复杂性和非均质性降低。③SCCO₂对煤中碳酸盐类矿物的溶解性最好, 其次是黏土矿物, 且随着含水率增加, 萃余煤中的碳酸盐矿物占比先增加后减小。SCCO₂使干燥基态、饱和水态煤样中碳酸盐矿物显著溶解, 有效改善了孔隙结构, 且对饱和水态煤样作用效果更好。空气干燥基态煤样经SCCO₂作用后, 新生成的白云石矿物聚集在孔喉中造成堵孔效应, 缩小原有大孔隙尺寸, 是引起不同含水性煤孔隙差异性变化的主要原因。

关键词:焦煤;孔裂隙结构;含水性;超临界状态的CO₂;CO₂封存

中图分类号:TQ531 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2024)07-3143-11

Effect of Supercritical Carbon Dioxide (SCCO₂) on the mechanism of change in pore and fracture structure of coal with different moisture content

ZHANG Xiaodong¹, JIN Shasha¹, ZHANG Yu², ZHANG Shuo¹, HAN Lei¹

(1. School of Energy Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. The First Institute of Resources and Environment Investigation of Henan Province, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: When the CO₂ in a supercritical state (SCCO₂) is released from deep coal seams, it reacts with minerals in coal, changing the porosity of coal, which in turn affects the effect of CO₂ sequestration in coal seams and the effect of increasing methane production. In order to discover the influence characteristics of SCCO₂-H₂O-coal rock interaction on the porosity in coal, the experiments on the supercritical CO₂ reforming coal under different water content conditions were carried out with coking coal as the research object. Based on the results of mineral composition and porosity measurements, the differences between the main minerals and the changes in pore cleavage at various scales in coal were compared, and the action mechanism of the SCCO₂ fluid on the pore cleavage properties under various water content states

收稿日期:2023-08-04 修回日期:2023-10-25 责任编辑:韩晋平 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2023.0952

基金项目:国家自然科学基金资助项目(42172198, 42202210);河南省科技攻关计划资助项目(232102320336)

作者简介:张小东(1971—),男,河南温县人,教授,博士生导师,博士。E-mail:z_wenfeng@163.com

通讯作者:张硕(1991—),女,山西晋城人,讲师,博士后。E-mail:zhangshuo_9112@163.com

引用格式:张小东,靳沙沙,张瑜,等. SCCO₂作用下不同含水性煤孔裂隙结构变化机制[J]. 煤炭学报, 2024, 49(7): 3143-3153.

ZHANG Xiaodong, JIN Shasha, ZHANG Yu, et al. Effect of Supercritical Carbon Dioxide (SCCO₂) on the mechanism of change in pore and fracture structure of coal with different moisture content[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(7): 3143-3153.



移动阅读

was explored. The results show that: ① After the SCCO_2 treatment, the surface of the coal body is rough and loose, some fissures are penetrated as a result of mineral dissolution, and the connectivity of micro fissure is improved. ② The SCCO_2 fluid has a “pore-expanding” effect on coal, which is manifested by a decrease of the content of micro- and small pores, and an increase of the proportion of medium- and large pores, i.e., the conversion of micro- and small-sized pores to large pores, as well as the improvement of pore connectivity. Furthermore, it is discovered that the fractal dimension of the adsorption pores of the coal samples increases slightly in size and roughness, while the fractal dimension of the seepage pores decreases significantly, and the complexity and non-homogeneity are reduced. ③ The SCCO_2 fluid has the best solubility on the carbonate minerals in coal, followed by clay minerals, and with the increase of water content, the proportion of carbonate minerals in the extracted coal first increases and then decreases. The SCCO_2 fluid makes the carbonate minerals in the coal samples of the dry basal state and saturated water state dissolve significantly, which effectively improves the pore structure, and the effect on the coal samples of the saturated water state is better. After the air-dry basal coal samples were subjected to the SCCO_2 , the newly formed dolomite minerals gathered in the pore throats to cause the plugging effect, reducing the original large pore size, which is the main cause of the differential changes in the pore space of coals with different water content states.

Key words: coking coal; pore and fissure structure; water content; Supercritical Carbon Dioxide (SCCO_2); CO_2 sequestration

深部煤层实施 CO_2 地质封存不仅有助于缓解温室效应, 同时也可以提高煤层气采出率^[1-2]。深部煤层一般处于高地温和高地应力环境, 注入的 CO_2 常处于超临界状态^[3], 可以与煤岩发生地球化学作用, 改变煤储层的孔裂隙结构, 从而影响甲烷的解吸–扩散–渗流过程, 达到煤层气增产的目的。近年来, 针对深部煤层 SCCO_2 注入对煤的组成和孔隙性的影响开展了诸多研究^[4-5]。ZHANG 等^[6]研究了 SCCO_2 对不同变质程度煤的孔隙性影响, 发现 SCCO_2 作用后高、中煤阶煤的大孔孔容增加、微孔孔容减小的规律。CHEN 等^[7]发现 SCCO_2 作用后, 煤的孔隙体积和孔隙率变化较大, 孔隙连通性显著改善。李波等^[8]发现 SCCO_2 作用后煤体孔隙度明显提升, 大孔和中孔所占比例提高。梁卫国等^[9]发现 SCCO_2 在煤岩体中的渗透性远高于气态 CO_2 在煤体中的渗透性。由于地层条件下煤体一般含水, DU 等^[10]研究了不同温度和压力条件下 CO_2 –水–煤相互作用对煤孔隙结构的影响, 发现微孔和介孔结构发生了明显变化, 分形维数与碳含量呈弱正相关关系。LIU 等^[11]发现 SCCO_2 – H_2O –无烟煤的相互作用会增加无烟煤的总孔体积和孔隙度。LI 等^[12]研究发现 SCCO_2 与水结合会引起煤中矿物溶解, 导致煤的孔隙结构发生变化, 特别是微孔孔容增加更为明显, 总孔体积和孔隙率也有所增加。同时, SCCO_2 – H_2O 对煤中黏土矿物溶解的影响大于碳酸盐矿物的影响。YAO^[13]进行了干燥和饱和水状态煤的微观结构对比试验, 得出 SCCO_2 作用后, 煤样孔隙率和中大孔比例增加的结论, 说明促进了小孔向大孔的转换, 另一方面, SCCO_2 对饱水状态煤样中的矿物溶蚀效果最好,

孔裂隙变化也更为显著。

由于成煤环境和煤化程度不同, 煤的含水性、矿物组成和孔裂隙性也有较大的差异, SCCO_2 对煤的组成和孔裂隙性影响程度也有差异。为此, 笔者以焦煤为研究对象, 开展不同含水性煤样(干燥基态、空气干燥基态、饱和水态)的 SCCO_2 萃取实验, 运用扫描电镜、低温液氮吸附和压汞实验测试技术, 观察煤基质表面孔裂隙形态变化, 分析萃取前后煤的孔隙结构、孔隙连通性及分形特征变化。结合 XRD 技术确定萃取前后煤中矿物质量分数变化, 探讨不同含水率对 SCCO_2 流体萃取效果的差异及影响机制, 以期为提高低渗煤层采出率及 CO_2 封存提供理论参考。

1 煤样及实验

1.1 煤样制备

煤样采自于山西古交矿井新鲜工作面, 煤种为焦煤。首先将煤样机械破碎并研磨, 缩分后并筛选出 20~60 目 (0.25~0.85 mm) 的煤样作为实验用煤。分别制备干燥基态、空气干燥基态、饱和水态的煤样, 其中前 2 种基准的煤样制备参见 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》。饱和水煤样的制备中, 首先在室温条件下, 将研磨后的煤样置入水浴浸泡 48 h, 每隔 12 h 取出冷却后称重, 直至相邻 2 次时间段内质量变化小于 ± 0.1 g, 即认为达到饱和水状态。为表述方便, 以“煤–煤样含水状态–煤样萃取情况”对测试样品进行编号,

“JM”表示测试煤样焦煤, “ad、d、s”分别表示空气干燥基态、干燥基态和饱和水态; 以 0 表示原煤、1 表示 SCCO_2 萃余煤。如“JM–d–0”表示焦煤干燥基原煤, 其

他以此类推。煤样的元素组成和工业分析结果见表1。

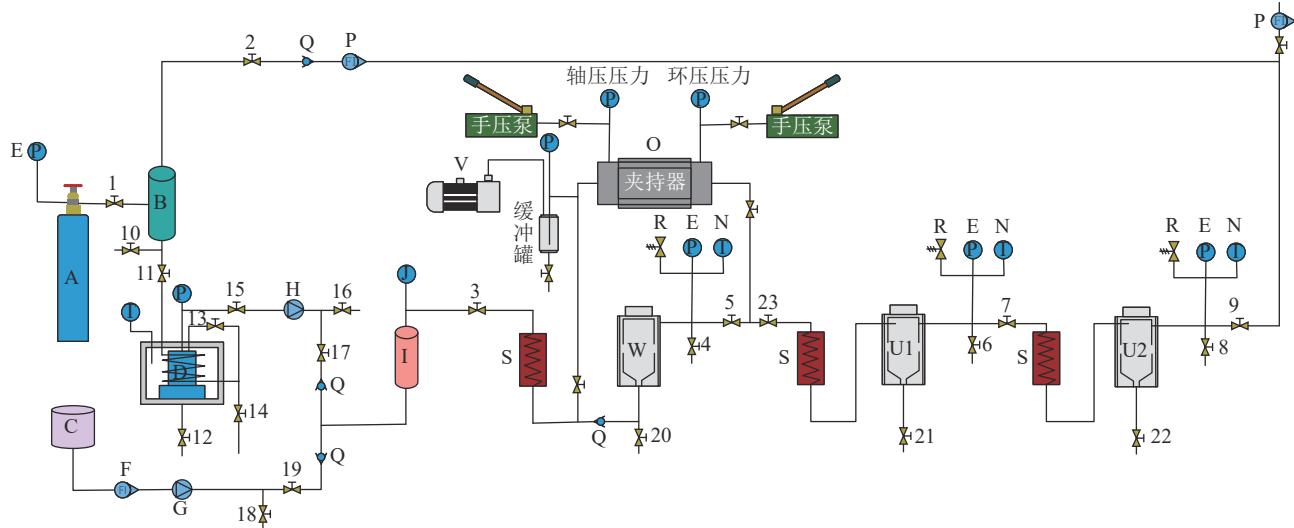
表1 煤样工业分析和元素组成结果

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

样品	工业分析				元素分析				%
	A_d	V_{daf}	M_{ad}	$F_{C_{ad}}$	C	H	O	N	
JM-ad-0	5.26	19.84	0.39	74.51	88.04	9.8	4.42	8.9	1.605
JM-d-1	5.38	20.18	2.97	71.47	77.62	1.7	4.41	14.0	5.38
JM-ad-1	5.66	19.68	0.48	74.18	87.93	2.3	4.61	5.7	5.66
JM-s-1	5.51	19.64	0.45	74.40	77.98	7.8	4.42	4.8	5.51
									1.276
									0.29

1.2 实验方法

(1) SCCO₂萃取实验。实验仪器为自制的TC120-50型超临界萃取仪。将煤样机械研磨并筛分至20~60目(0.25~0.85 mm),制备完成后的不同含水率煤分别进行SCCO₂萃取实验。每次用煤样质量200 g,实验在温度45±0.5 °C、压力10±0.5 MPa下进行,萃取时间100 h。每组萃取实验完成后,将萃余煤样置入真空干燥箱中干燥至恒重(±0.001 g),测试其质量后置于干燥器内冷却,以备后续测试用。超临界CO₂萃取实验原理如图1所示。



A—CO₂钢瓶; F—携带剂量流量计; N—温度计; U1—分离釜1; V—真空泵; B—净化器; G—携带剂量筒; P—CO₂流量计; U2—分离釜2; O—夹持器; C—携带剂量筒; H—高压CO₂泵; Q—单向阀; J—电接点压力表; E—压力表; S—预加热器; 1~22—截止阀; 23—调节阀; R—安全阀

图1 超临界CO₂萃取实验流程

Fig.1 Flow chart of supercritical CO₂ extraction experiment

(2) 孔隙形态观测。仪器为Carl ZEISS公司的MERLIN Compact超高分辨率场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope-SEM)。仪器放大倍数12X~200 000X,探针电流5 pA~20 nA,加速电压20 V~30 kV,可实现快速抽采真空和可变压力条件下操作。观测前,对煤样表面进行了喷金处理形成导电层,每次用样约1 g。

(3) 纳米级孔隙测试。仪器为Micromeritics公司生产的TriStarII 3020型全自动比表面积孔径分布测定仪。仪器环境参数:温度为77.3 K(-195.85 °C),相对压力(P/P_0)为0.01~1,吸附质为高纯度氮气,孔径测试为0.75~500 nm。煤样每次用1 g±0.5 g,分别根据BET法、BJH法计算孔比表面积和孔容、孔径等结构参数。

(4) 微米级孔隙测试。仪器为AutoPore IV9510型压汞仪,工作压力为0~228 MPa,孔径测量为7.2 nm~

800 μm。每次样品用量约2 g,整个过程由计算机控制测量,并得到孔容、比表面积和孔径等参数。

(5) 矿物成分测试。仪器为Bruker AXS D8 Advance X射线衍射仪。仪器参数:Cu靶,测试电压40 kV,测试电流40 mA,发散狭缝1.0 mm,抗散射狭缝1.0 mm,索拉狭缝2°,用Ni板滤除K_β峰,接收狭缝0.2 mm,连续扫描方式。扫描速度1°/min,角度测试5°~80°。测试前,要对煤样进行低温灰化处理,应用X'PertHighScore2.0软件对灰化后的矿物质量分数半定量分析,以定量主要成分。

笔者根据B.B霍多特十进制^[14]划分标准,将煤中孔隙划分微孔($d < 10$ nm)、小孔(10 nm≤ $d \leq 100$ nm)、中孔(100 nm< $d \leq 1 000$ nm)和大孔($d > 1 000$ nm)。考虑到微孔和小孔具有吸附特性,中孔和大孔具有渗流特性,以100 nm作为吸附孔和渗流孔的分界点,其中,吸附孔 $d < 100$ nm,渗流孔 $d \geq 100$ nm^[15]。

2 实验结果与分析

2.1 孔裂隙形态

SCCO₂萃取前后煤样表面SEM观测结果如图2所示。依据孔隙成因类型划分^[16-17], 焦煤样中可见气孔、胞腔孔、矿物溶蚀孔、矿物铸模孔和微裂隙等5种类型。其中, 气孔孔径多为1 μm左右, 呈孤立或定向成群产出(图2(b)、(e)、(g)); 胞腔孔多以孤立形式存在(图2(c)), 孔径为1~10 μm, 孔隙间细胞壁隔挡

而不连通, 常充填粒状碎屑物质; 溶蚀孔是主要为碳酸盐岩类, 长石等可溶性矿物质溶蚀形成的孔, 孔隙四周一般有晕边(图2(e)、(j)); 此外, 因煤中矿物与有机质之间的硬度差异, 成煤过程受压力作用形成一些印坑, 称为铸模孔(图2(j))。铸模孔为成煤过程受压力作用形成一些印坑, 孔径一般小于20 μm, 连通性差, 为“死孔”。微裂隙为连通外生裂隙和基质孔隙的通道, 裂隙面粗糙或平整, 部分裂隙被矿物颗粒或煤粉充填(图2(e)、(h)、(l))。

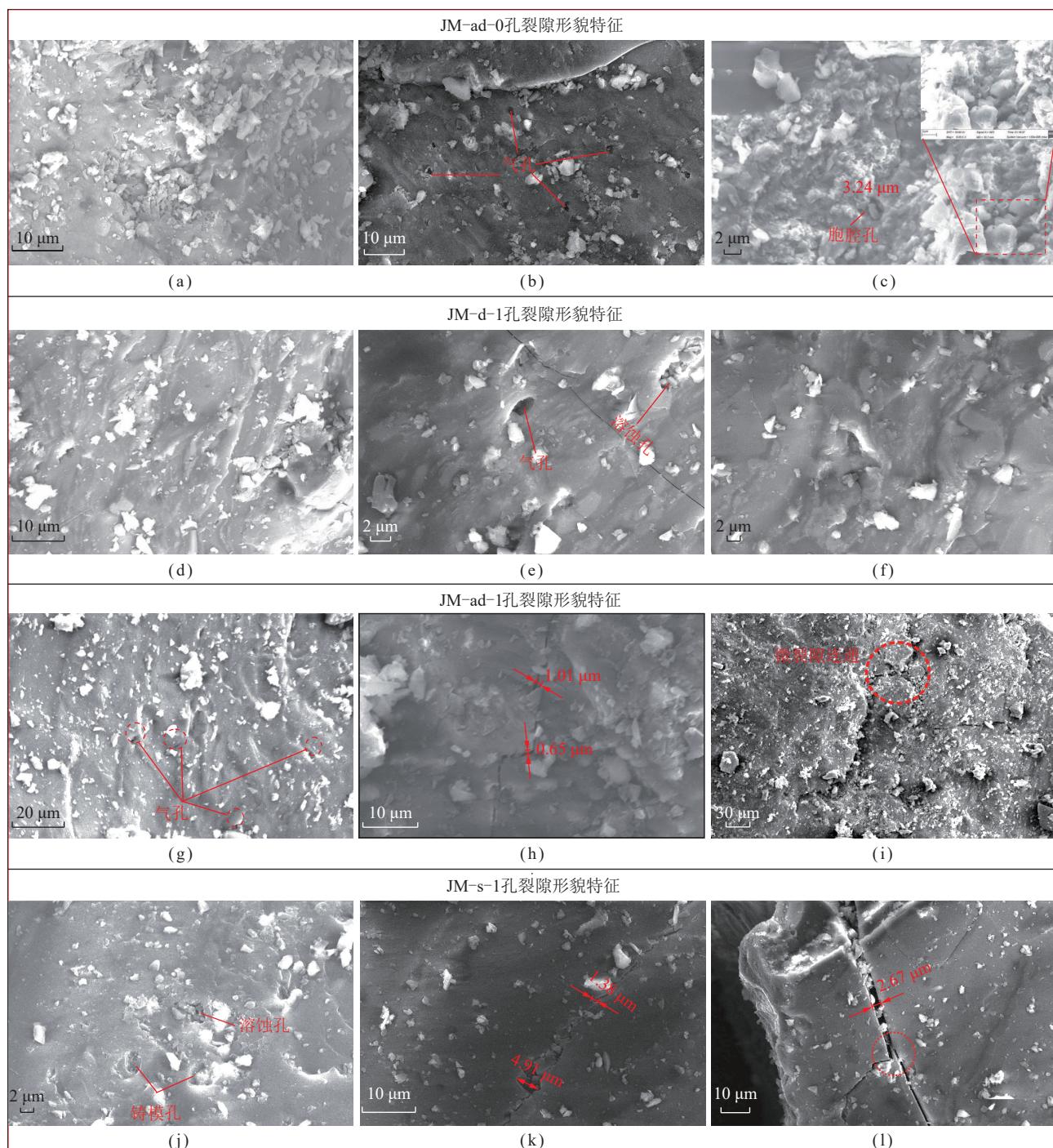


图2 煤样扫描电镜观测结果

Fig.2 Scanning electron microscope observations of coal samples

由FESEM图像可知,原煤中主要存在一些纳米级以及微米级的孔隙和裂隙,包括部分气孔(图2(b))和微裂隙,表面比较平滑,大量粒状碎屑物质附着在煤体表面(图2(a)),或填充于孔隙、微裂隙中(图2(c))。 SCCO_2 作用后,萃余煤表面疏松,矿物充填有所减少,这主要是因为 SCCO_2 在作用过程中渗入煤体,煤中方解石等矿物受溶蚀导致的^[18]。通过对比可进一步发现,干燥基态萃余煤表面附有少量粒状、片状矿物质(图2(d)),与原煤相比明显减小(图2(a)),同时煤样表面平整度变差,凹凸不平(图2(f)),出现了矿物质溶解形成的溶蚀孔,且发现清晰裂隙(图2(e))。空气干燥基态萃余煤表面粗糙,附着一些颗粒成凸起状态,微裂隙长短不一、形态复杂(图2(g)、(i))。饱和水态

萃余煤出现孔径较大的溶蚀孔(图2(j)),表面附着颗粒有脱落趋势(图2(k)),同时一些裂隙清晰可见(图2(k)、(l)),微裂隙填充有所减少。综上, SCCO_2 作用后,煤基质表面疏松、粗糙,煤中部分孔隙或裂隙中充填的矿物溶蚀,孔隙度增大,裂隙充填度减小。

2.2 孔隙结构参数

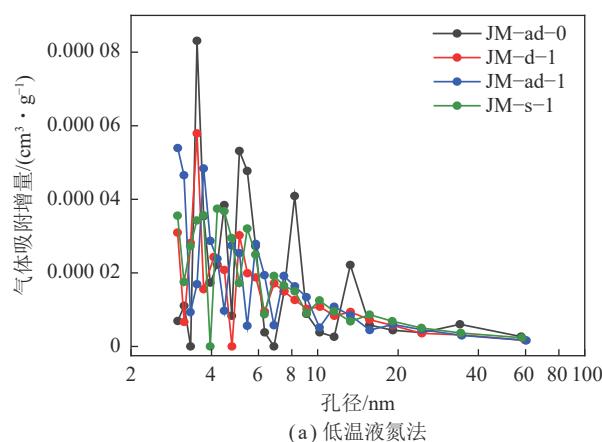
2.2.1 孔容与比表面积

采用低温液氮吸附法和高压压汞法,在不同孔径范围内对煤的孔隙结构进行表征。参照李阳等^[19]的研究,对小于100 nm孔径(吸附孔)使用低温液氮数据进行分析,对大于100 nm的孔径(渗流孔)采用压汞数据进行分析。煤样萃取前后孔隙结构参数、孔径分布变化如表2、图3所示。

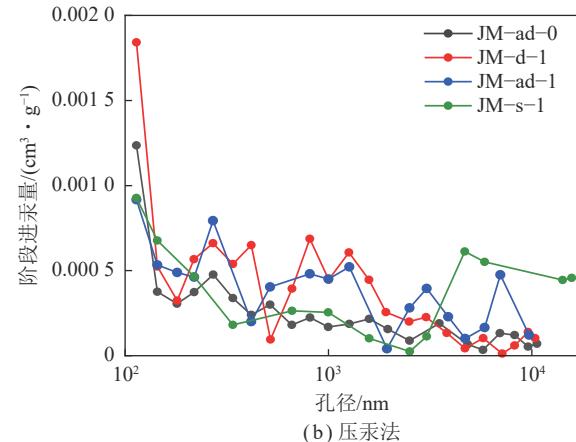
表2 煤样 SCCO_2 萃取前后孔隙结构参数

Table 2 Pore structure parameters of coals before and after SCCO_2 treatment

样品	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)					孔比表面积/(cm ² ·g ⁻¹)				
	微孔	小孔	中孔	大孔	总孔容	微孔	小孔	中孔	大孔	总比表面积
JM-ad-0	0.000 15	0.000 28	0.004 0	0.117	0.121 4	0.113 14	0.043 37	0.069	0.005	0.230 51
JM-d-1	0.000 12	0.000 22	0.006 0	0.368	0.374 3	0.090 32	0.038 04	0.113	0.012	0.253 36
JM-ad-1	0.000 13	0.000 30	0.005 0	0.140	0.145 4	0.098 67	0.036 83	0.076	0.005	0.216 51
JM-s-1	0.000 14	0.000 26	0.005 4	0.556	0.561 8	0.105 09	0.043 78	0.039	0.024	0.211 87



(a) 低温液氮法



(b) 压汞法

图3 煤样孔径分布曲线
Fig.3 Pore size distribution of coal samples

由表2可以看出,测试煤样的大孔所占孔隙体积最大,其次是中、小、微孔。并且可以清楚看到煤样吸附孔(微、小孔)构成煤样的大部分比表面积。 SCCO_2 萃取后,煤样孔隙结构参数中总比表面积降低、总孔容增大,微小孔的比表面积和孔容均表现出降低的趋势,中大孔孔容和比表面积呈现增大的特征。这表明 SCCO_2 能够增加煤样的孔容,改变其孔隙结构,造成煤样孔隙由微小孔向中大孔的转化。进一步对比图3中孔径分布曲线可以看出,经 SCCO_2 萃取后煤样孔

容的变化主要集中在中孔和大孔部分,>100 nm的中大孔呈现振荡变化的特征,汞侵入体积明显增加,而<100 nm的孔隙振荡变化较弱,峰值下降,微小孔体积减小,结合前人研究成果可判断, SCCO_2 作用可引起部分微孔坍塌^[18],从而导致微小孔的减小。

对比不同含水率影响下 SCCO_2 流体的萃取效果可知,随着含水率的增加,萃余煤的总比表面积减小,孔容呈现减小—增大的特征。其中,微、小孔孔容和比表面积均有所增加,而中、大孔的孔容和比表面积

则呈现先减小再增加的趋势。煤样孔容最大值出现在饱和水态萃余煤中,为 $0.561\ 8\text{ cm}^3/\text{g}$,此时对应的比表面积则最小,为 $0.211\ 87\text{ cm}^2/\text{g}$ 。产生这种现象的原因:干燥处理过程中水分的蒸发使得煤中一些封闭的孔被打开,产生了新的孔洞,而随着水分量的增加,煤对水的吸附能力强于对 CO_2 的吸附能力, SCCO_2 萃取作用相对减弱,导致孔体积下降,当水分量超过一定值时,煤基质对 SCCO_2 的吸附能力不再降低,萃取作用增强,又导致中、大孔的增加。当饱和水态时,大孔体积达到最大值 $0.556\text{ cm}^3/\text{g}$,即在此含水率下更有利于大孔的发育,说明煤体中部分封闭孔被溶解,有机分子被萃取,引起微小孔向中大孔的转化,发生了扩孔效应。

2.2.2 孔隙连通性

煤样萃取前后 N_2 吸附/解吸曲线如图4所示。由图4可以看出:①原煤的液氮吸附曲线与IV型吸附等温线形态比较接近^[20],吸附曲线前段($0 \leq P/P_0 \leq 0.8$)表现为缓慢上升的特点,略微向上凸起;随着压力的增加($P/P_0 > 0.8$),曲线也变得陡峭,说明在煤基质内部发生了毛细凝聚而造成吸附量急剧增大,也意味着煤中存在一定量的中孔和大孔;经 SCCO_2 萃取后,萃余煤的等温吸-脱附线趋势未发生明显改变,说明 SCCO_2 对 $< 100\text{ nm}$ 孔径段的孔隙结构影响较弱,未改变该孔径段整体分布特征。②按照IUPAC吸附回线分类方法^[21], SCCO_2 萃取前后煤样吸附等温线“滞后环”形状均属于H3型,反映了焦煤内存在具有狭缝状孔和平行板状孔^[22]。而萃余煤的吸脱附曲线的“滞后环”较原煤略有减弱,孔隙连通性变差,研究认为,可能与萃取物滞留于孔喉造成的堵孔现象有关。③经 SCCO_2 流体作用后,萃余煤的氮气吸附量下降,结合孔容和孔径分布可知,产生该现象的原因是

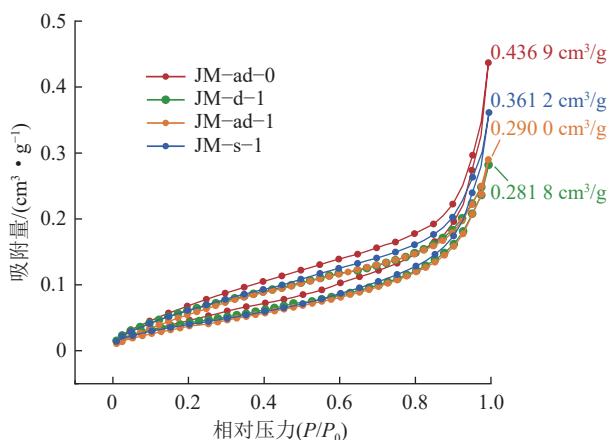


图4 煤样低温液氮吸附脱附曲线

Fig.4 Nitrogen adsorption and desorption curves of coals

$< 100\text{ nm}$ 孔径段的孔隙减小导致的。随着煤样含水率的增加,萃余煤的氮气吸附量依次为: $0.281\ 8$ 、 $0.290\ 0$ 、 $0.361\ 2\text{ cm}^3/\text{g}$,表明煤样水分量越高,越有利于增强 SCCO_2 对焦煤的改造效果,促进煤体孔隙的发育。

压汞试验分为进汞和退汞2个阶段,通过计算机采集、数据整理可以获取测试煤样 SCCO_2 萃取前后进汞-退汞曲线(图5)。

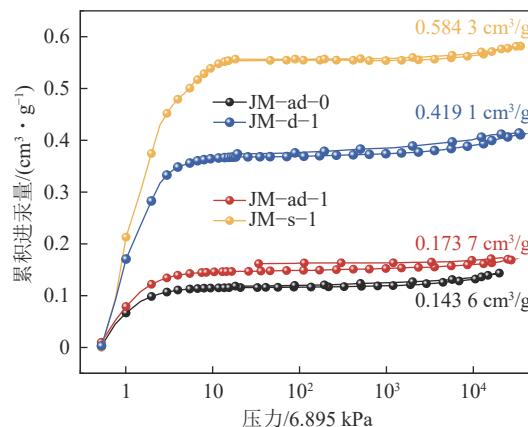


图5 煤样进汞-退汞曲线

Fig.5 Mercury intrusion and extrusion curves of coal samples

测试结果显示:①当进汞压力在 $6.895\sim 68.950\text{ kPa}$ 时,煤体进汞速度最快,进汞曲线斜率最大,随着进汞压力的增加,进汞曲线缓慢增长,说明煤样的中、大孔发育程度较好,微、小孔发育程度较差。② SCCO_2 作用前,原煤的最大进汞量为 $0.143\ 6\text{ cm}^3/\text{g}$, SCCO_2 作用后,随着煤样水分量的增加,萃余煤进汞量分别为 $0.419\ 1$ 、 $0.173\ 7$ 、 $0.584\ 3\text{ cm}^3/\text{g}$,增加幅度分别为191.0%、20.9%、306.0%,经 SCCO_2 流体作用后,煤体的最大进汞量均增加,表明 SCCO_2 萃取可以破坏煤体的孔隙结构,改变煤样的微观结构,导致煤样的孔容增加,且饱和水状态时,萃余煤的进汞量达到最大值,孔容增加最大。③煤样进退汞曲线均产生了压汞“滞后环”,原煤的滞后性较弱,多以封闭孔和半封闭孔为主,经 SCCO_2 作用后,煤样滞后性有所增强,说明 SCCO_2 作用打开了煤中的封闭孔和半封闭孔,形成了更多的开放孔。对比不同含水率下萃余煤的进-退汞曲线,随着煤样水分量的增加,“滞后环”缩小,表明半封闭孔隙所占比例升高。

2.3 微纳米级孔隙的分形特征

2.3.1 纳米级孔隙

基于低温 N_2 吸附数据的分形维数计算方法主要有BET模型^[23]、Langmuir模型和Frenkel-Halsey-Hill(FHH)模型^[24],本研究采用FHH模型来表达,其表达式为

$$\ln V_N = A \ln \left[\ln \left(\frac{P_0}{P_N} \right) \right] + C \quad (1)$$

式中, V_N 为平衡压力 P_N 下吸附的气体分子体积, cm^3/g ; P_0 为液氮温度下气体的饱和蒸汽压, MPa; C 为常数; A 为线性关系系数。

由式(1)中 $\ln \left[\ln \left(\frac{P_0}{P_N} \right) \right]$ 为横坐标, $\ln V_N$ 为纵坐标作图, 通过线性拟合可得曲线斜率 A 。通过式(2)可以计算分形维数 D_F 。

$$D_F = A + 3 \quad (2)$$

如图6所示, 根据 P_N/P_0 将孔隙分形维数分为2部分^[25]: 对于 $P_N/P_0 > 0.5$ 阶段, 煤样主要受毛管浓缩效应或气体与液体间表面张力所控制, 孔隙以渗流孔隙为主, $P_N/P_0 < 0.5$ 阶段, 主要受气-固分子间的范德华力控制, 孔隙以吸附孔为主, 分别对应分形维数为 D_{F1} 和 D_{F2} 。SCCO₂萃取前后, 煤体孔隙分形维数在2~3内, 说明煤样孔隙分形特征显著。经SCCO₂萃取后, D_{F1} 由2.642增加到2.691, D_{F2} 从2.024增加到2.198, 即SCCO₂作用增加了焦煤微小孔表面的非均质性, 使孔隙表面系统变得更为复杂。进一步对比不同含水率萃余煤, 其分形维数 D_{F1} 随着煤样含水率的增加有减小的趋势, 说明煤中水分相对减弱了渗流孔隙表面的复杂性, D_{F2} 随着煤样含水率的增加呈现先减小再增大的趋势, 这与前期低温液氮测试的微小孔的变化规律一致, 表明吸附孔的非均质性增强, 孔隙表面结构复杂化。

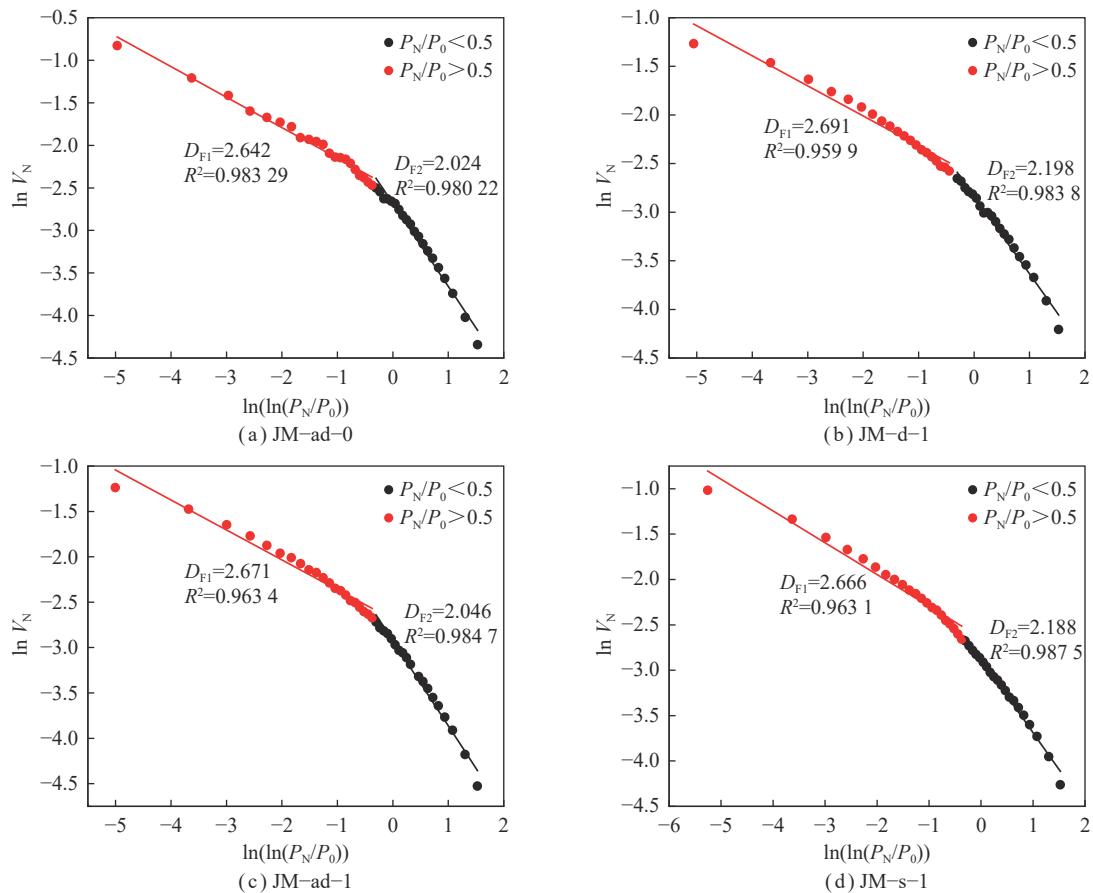


图6 基于氮气吸附煤体孔隙分形维数

Fig.6 Fractal dimension of pores of coal based on nitrogen adsorption

2.3.2 微米级孔隙

目前适用于压汞法的分形模型有Sierpinski模型、Menger海绵模型^[26]、Washburn与热力学模型^[27]。本文采用Washburn推导方程^[28]:

$$\lg \left(\frac{dV_{Hg}}{dP_{Hg}} \right) = (D_w - 4) \lg P_{Hg} + C \quad (3)$$

式中, P_{Hg} 为汞注入压力, MPa; V_{Hg} 为压力下 P_{Hg} 对应

为主的汞体积, mL/g; C 为比例常数; D_w 为分形维数。由式(3)可知, 以 $\lg P_{Hg}$ 为横坐标, $\lg \left(\frac{dV_{Hg}}{dP_{Hg}} \right)$ 为纵坐标绘制曲线, 得到曲线斜率 K , 通过式(4)计算分形维数 D_w :

$$D_w = K + 4 \quad (4)$$

对压汞数据做以上处理, 得到SCCO₂作用前后

焦煤的煤体分形维数,如图7所示。其中渗流孔: $d \geq 100 \text{ nm}$,分形维数为 D_{w1} ;吸附孔: $d < 100 \text{ nm}$,分形维数为 D_{w2} 。

由图7可以看出:SCCO₂萃取前后,分形维数 D_{w1} 均小于 D_{w2} ,且 D_{w1} 在2~3,渗流孔分形特征显著; D_{w2} 大于3,且 R^2 比较小,表明利用压汞法测出的煤基质吸附孔不具有分形特征,实际意义不明显,考虑可能因为进汞压力过高,导致煤基质压缩变形,孔隙内部被破坏使表面更加粗糙,以至于分形维数增加。

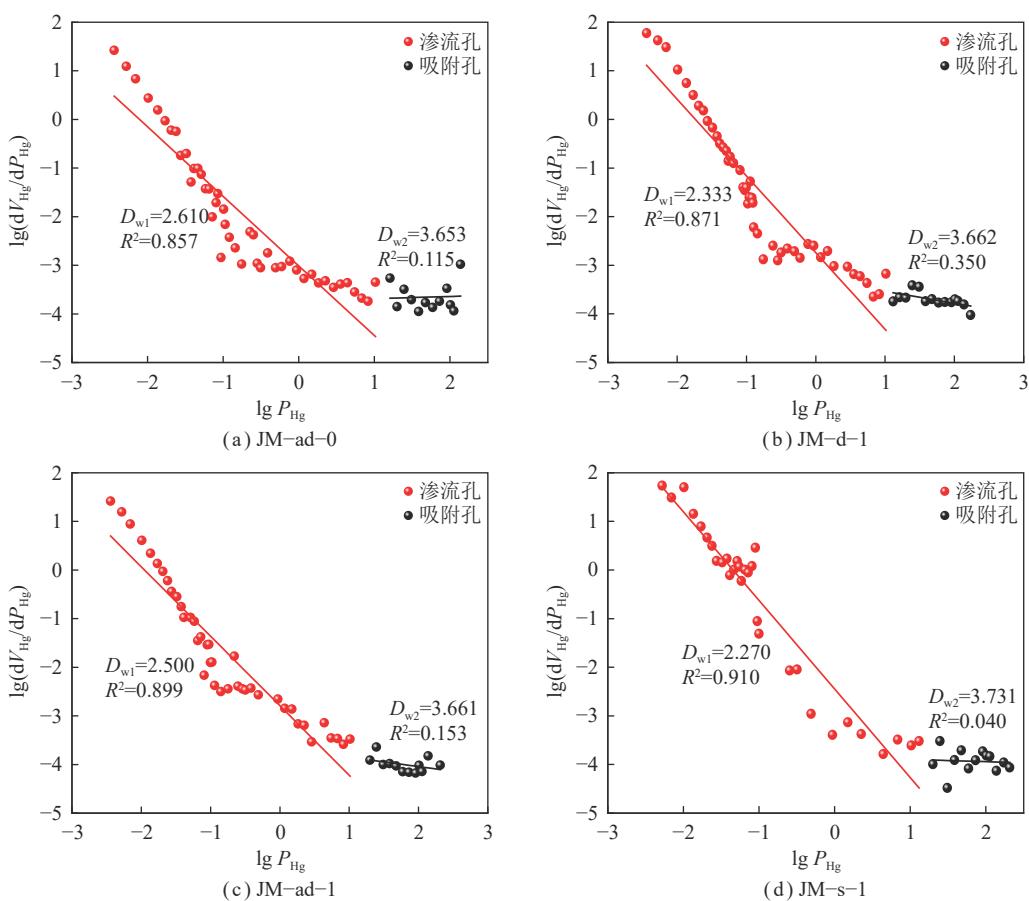


图7 基于压汞法煤体孔隙分形维数

Fig.7 Coal pore fractal dimension based on mercuric pressure method

综上,采用压汞法所得 D_{w1} (渗流孔分形维数)和氮气吸附法得到的 D_{F2} (吸附孔分形维数)作为SCCO₂萃取前后的煤体分形维数,煤体吸附孔分形维数稍微增加,表明微、小孔隙粗糙度增大;煤体渗流孔分形维数减小趋势,反应煤体中、大孔孔隙逐渐平滑,内部结构更加简单。

3 SCCO₂流体对不同含水性煤的孔裂隙的影响机理

SCCO₂流体对煤基质作用进而影响煤孔隙结构机理可以归为2个方面:①矿物的溶解和迁移^[29]。

SCCO₂流体作用后,煤体渗流孔分形维数 D_{w1} 呈减小趋势,说明基质渗流孔逐渐平滑,内部结构也更加简单,使得孔隙之间的连通性增强。对比不同含水率萃余煤,分形维数 D_{w1} 随着煤样含水率的增加呈现先增加再减小的趋势,干燥基态和饱和水态煤样经SCCO₂萃取后的分形维数均小于空气干燥基萃余煤,孔隙更加趋于简单化,即干燥处理与饱和水处理的煤样经SCCO₂流体萃取的效果都好于空气干燥基态煤,且萃取作用对饱和水态煤样的改造效果最好。

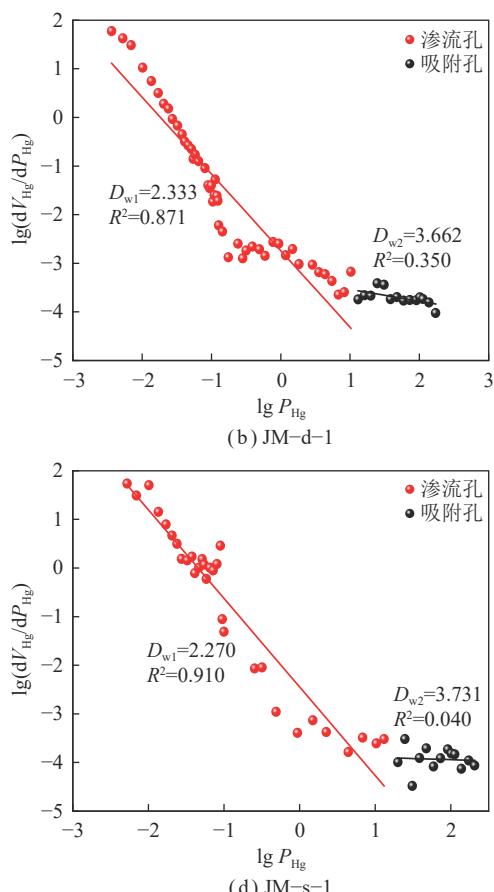


图8揭示了在SCCO₂-H₂O协同作用下,一些矿物质被SCCO₂溶于水形成的碳酸溶解、释放而脱离煤体,导致孔容的增加,进而改善孔的连通性。另一方面,溶解于流体的矿物随着流体运移而迁出,部分反应产物也可能会滞留于孔喉造成堵孔现象。②煤中的有机官能团经SCCO₂作用后会发生不同程度的变化,脂肪烃、芳香烃和含氧官能团等有机化合物会溶离煤体^[30],进而发生扩孔和增孔效应,导致孔容的增大。SCCO₂作用下,煤中含氧官能团数量和芳香结构量随着煤样含水量的增加呈现减小趋势^[12],焦煤以非稠合多苯结构为主,SCCO₂易萃取这些低分子化合物导致

孔体积的升高,同时移除的烃类物质也有可能滞留于孔中使孔容略有减小。

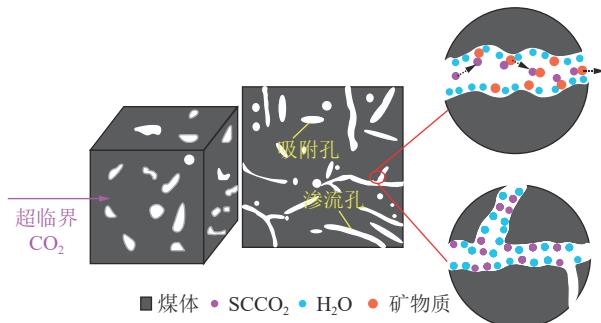


图8 SCCO₂作用前后媒体孔隙演化机制

Fig.8 Pore evolution mechanism of coal before and after the treatment of SCCO₂,

为了分析不同含水率情况下 SCCO₂ 流体对煤样矿物组成的影响,对低温灰化后的煤样进行了 XRD 测试并进行半定量分析,所获得的 XRD 图谱如图 9 所示。通过 Jade 6 软件分析所得数据以获取 SCCO₂ 作用前后不同含水率煤样品的矿物组成,其比例和变化如图 10 所示。根据测试结果,原煤样品中的矿物主要包括 43.1% 方解石、50.1% 白云石、5.7% 石英和 1.1% 黏土矿物,煤样经 SCCO₂ 流体作用后,碳酸盐矿物(方解石和白云石)和黏土矿物的相对质量分数比由 93 : 1 变化到 39 : 2,整体比例变化明显,碳酸盐矿物质量分数降低 54.4%,黏土矿物质量分数降低 1.0%,石英相对质量分数占比变化较大。整体上,SCCO₂ 流体对碳酸盐矿物的作用效果较好,尤其是方解石,其次是黏土矿物,石英相对质量分数的变化是由于其他矿物(如碳酸盐)的溶解使相对比例发生变化。这一结果与 WANG 等^[31-32]的研究结果一致,SCCO₂ 对碳酸盐矿物的影响较强,对其他矿物的影响相对较弱。

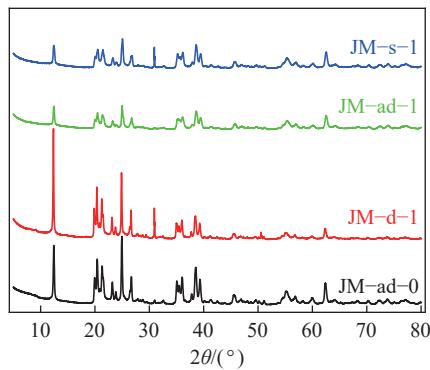


图9 SCCO₂作用前后煤样的 XRD 图谱

Fig.9 XRD spectra of coal samples before and after the treatment of SCCO₂

向煤样中注入 SCCO₂ 可以改变煤样的矿物组成,主要是因为 CO₂ 与煤中的水反应产生碳酸,引起矿物

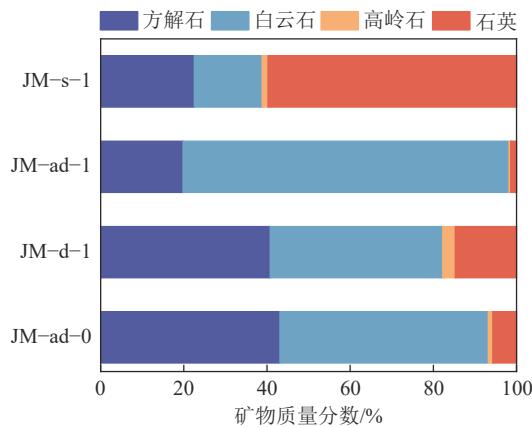
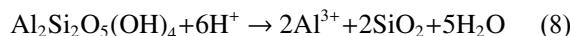
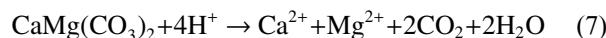
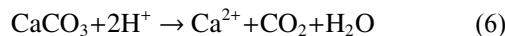
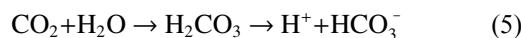


图10 测试煤样矿物成分变化

Fig.10 Changes in mineral composition of coals

的溶解、沉淀和转化,进而影响煤储层的孔隙结构和渗透率。煤中的矿物可能发生的化学反应为



从式(5)~(8)可以看出碳酸盐矿物在酸性条件下溶解,导致碳酸盐矿物含量降低,黏土矿物溶解速度相对较慢,在酸性条件下溶解并释放出 Al³⁺,而石英的主要成分为二氧化硅,难以与碳酸反应,因此 CO₂ 作用下其绝对含量基本不变。但由于 SCCO₂ 注入过程中,煤中碳酸盐等矿物的溶解,使总的矿物质量分数减小,而石英质量分数变化很小,因此石英在矿物组成中的相对质量分数增大。

对比不同含水条件下 SCCO₂ 对矿物的溶蚀效应,由图 10 可知随着煤中水分量的增加,萃余煤中碳酸盐矿物的比例呈现先增加再减小的趋势。干燥基态和饱和水态萃余煤的碳酸盐矿物显著溶解,这种溶蚀使煤中原有的孔隙和裂隙变宽,微、小孔转化为中、大孔,改善了渗流通道的连通性。而饱水态煤中的碳酸盐矿物在较低 pH 环境中有较快的溶解速率,足够水存在的情况下增加了 Ca²⁺、Mg²⁺ 离子的溶解度,促进了反应的进行。因此,与干燥基态萃余煤相比,饱水态萃余煤的孔容增加更多。空气干燥基态煤中方解石的溶解导致 Ca²⁺ 显著增加,然而,由于煤中水分不够完全溶解这些离子,导致与 CO₃²⁻ 离子等结合生成白云石,新生成的白云石聚集在孔喉中造成堵孔效应,缩小原有大孔隙尺寸,孔容减小。推测当煤中含水量达到一定值时,对煤孔隙发育和连通性贡献越显著,但部分反应产物可能滞留孔喉造成堵孔效应,使煤样

孔容略有减小,连通性变差。

4 结 论

(1) 焦煤中主要发育有气孔、胞腔孔、矿物溶蚀孔、铸模孔、角砾孔和微裂隙。原煤表面平滑,部分微裂隙被矿物填充;SCCO₂作用后,煤体表面粗糙、疏松,微裂隙发育复杂,且由于矿物溶蚀使得一些裂隙得到贯通,微裂隙连通性增强。

(2) SCCO₂流体对煤样具有“扩孔”作用,表现为微、小孔占比下降,中大孔占比升高,也即微小孔隙向中大孔隙的转化,大孔体积在饱和水态萃余煤时达到最大值,孔隙连通性改善;进一步发现,萃取后煤样吸附孔的分形维数稍微增加,粗糙度增大,而渗流孔的分形维数显著降低,复杂性和非均质性降低。

(3) SCCO₂处理对煤样中碳酸盐矿物的溶解性最好,黏土矿物次之。碳酸盐矿物在酸性环境中随着含水率的增加而溶解,整体上含量降低,有利于增强孔隙连通性。对比不同含水性煤样品矿物溶蚀效果,SCCO₂使干燥基态、饱和水态煤样的碳酸盐矿物显著溶解,有效改善了孔隙结构,且对饱和水态煤样作用效果更好。空气干燥基态煤样经SCCO₂作用后,新生成的白云石矿物聚集在孔喉中造成堵孔效应,缩小原有大孔隙尺寸,对孔容略有负面影响。

参考文献(References):

- [1] 桑树勋,王冉,周效志,等.论煤地质学与碳中和[J].*煤田地质与勘探*,2021,49(1): 1–11.
SANG Shuxun, WANG Ran, ZHOU Xiaozhi, et al. Review on carbon neutralization associated with coal geology[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(1): 1–11.
- [2] 桑树勋.二氧化碳地质存储与煤层气强化开发有效性研究述评[J].*煤田地质与勘探*,2018,46(5): 1–9.
SANG Shuxun. Research review on technical effectiveness of CO₂ geological storage and enhanced coalbed methane recovery[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2018, 46(5): 1–9.
- [3] 张小东,张瑜,张硕,等.超临界CO₂对高阶构造煤微观结构的影响机制[J].*煤田地质与勘探*,2023,51(5): 45–53.
ZHANG Xiaodong, ZHANG Yu, ZHANG Shuo, et al. Influencing mechanisms of SC-CO₂ extraction on the microstructures of high-rank tectonic coals[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(5): 45–53.
- [4] DU Y, SANG S X, PAN Z J, et al. Experimental study of supercritical CO₂-H₂O-coal interactions and the effect on coal permeability[J]. *Fuel*, 2019, 253: 369–382.
- [5] SU E L, LIANG Y P, LI L, et al. Laboratory study on changes in the pore structures and gas desorption properties of intact and tectonic coals after supercritical CO₂ treatment: implications for coalbed methane recovery[J]. *Energies*, 2018, 11(12): 3419.
- [6] ZHANG K Z, CHENG Y P, JIN K, et al. Effects of supercritical CO₂ fluids on pore morphology of coal: Implications for CO₂ geological sequestration[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5): 4731–4741.
- [7] CHEN K, LIU X F, NIE B S, et al. Mineral dissolution and pore alteration of coal induced by interactions with supercritical CO₂[J]. *Energy*, 2022, 248: 123627.
- [8] 李波,任永婕,张路路,等.超临界CO₂作用下煤的孔隙结构变化规律试验研究[J].河南理工大学学报(自然科学版),2018,37(5): 33–39.
LI Bo, REN Yongjie, ZHANG Lulu, et al. Experimental study on variation of coal porosity structures under supercritical carbon dioxide action[J]. *Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science)*, 2018, 37(5): 33–39.
- [9] 梁卫国,张倍宁,韩俊杰,等.超临界CO₂驱替煤层CH₄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 on coal bed methane displacement and recovery by super critical carbon dioxide injection[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(8): 1511–1520.
- [10] DU Q H, LIU X L, WANG E Z, et al. Effects of CO₂-water interaction with coal on mineral content and pore characteristics[J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2020, 12(2): 326–337.
- [11] LIU C J, WANG G X, SANG S X, et al. Changes in pore structure of anthracite coal associated with CO₂ sequestration process[J]. *Fuel*, 2010, 89(10): 2665–2672.
- [12] LI Ruihui, GE Zhaolong, WANG Zepeng, et al. Effect of Supercritical Carbon Dioxide (SCCO₂) on the microstructure of bituminous coal with different moisture contents in the process of SCCO₂ enhanced coalbed methane and CO₂ geological sequestration[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(7): 3680–3694.
- [13] SONG Y, ZOU Q L, SU E L, et al. Changes in the microstructure of low-rank coal after supercritical CO₂ and water treatment[J]. *Fuel*, 2020, 279: 118493.
- [14] 霍多特B B.煤与瓦斯突出[M].宋世钊,王佑安,译,北京:中国工业出版社,1966.
- [15] 秦雷,王平,翟成,等.基于氮气吸附法和压汞法低温液氮冻结煤体分形特征研究[J].采矿与安全工程学报,2023,40(1): 184–193, 203.
QIN Lei, WANG Ping, ZHAI Cheng, et al. Research on fractal characteristics of coal freezing with low temperature liquid nitrogen using nitrogen adsorption method and mercury intrusion method[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2023, 40(1): 184–193, 203.
- [16] 张慧.煤孔隙的成因类型及其研究[J].*煤炭学报*,2001,26(1): 40–44.
ZHANG Hui. Genetical type of pores in coal reservoir and its research significance[J]. *Journal of China Coal Society*, 2001, 26(1): 40–44.
- [17] 郝琦.煤的显微孔隙形态特征及其成因探讨[J].*煤炭学报*,1987, 12(4): 51–56, 97–101.
HAO Qi. On morphological character and origin of micropores in coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 1987, 12(4): 51–56, 97–101.
- [18] GATHITU B B, CHEN W Y, MCCLURE M. Effects of coal inter-

- action with supercritical CO₂: Physical structure[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(10): 5024–5034.
- [19] 李阳, 张玉贵, 张浪, 等. 基于压汞、低温 N₂吸附和 CO₂吸附的构造煤孔隙结构表征[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(4): 1188–1196.
LI Yang, ZHANG Yugui, ZHANG Lang, et al. Characterization on pore structure of tectonic coals based on the method of mercury intrusion, carbon dioxide adsorption and nitrogen adsorption[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(4): 1188–1196.
- [20] BRUNAUER S, DEMING L S, DEMING W E, et al. On a theory of the van der waals adsorption of gases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(7): 1723–1732.
- [21] 刘辉, 吴少华, 姜秀民, 等. 快速热解褐煤焦的低温氮吸附等温线形态分析[J]. *煤炭学报*, 2005, 30(4): 507–510.
LIU Hui, WU Shaohua, JIANG Xiumin, et al. The configuration analysis of the adsorption isotherm of nitrogen in low temperature with the lignite char produced under fast pyrolysis[J]. *Journal of China Coal Society*, 2005, 30(4): 507–510.
- [22] 陈萍, 唐修义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究[J]. *煤炭学报*, 2001, 26(5): 552–556.
CHEN Ping, TANG Xiuyi. The research on the adsorption of nitrogen in low temperature and micro-pore properties in coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2001, 26(5): 552–556.
- [23] ROUQUEROL J, AVNIR D, FAIRBRIDGE C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66(8): 1739–1758.
- [24] PFEIFER P, WU Y J, COLE M W, et al. Multilayer adsorption on a fractally rough surface[J]. *Physical Review Letters*, 1989, 62(17): 1997–2000.
- [25] YANG J H, WANG M, WU L, et al. A novel Monte Carlo simulation on gas flow in fractal shale reservoir[J]. *Energy*, 2021, 236: 121513.
- [26] 李子文, 林柏泉, 郝志勇, 等. 煤体多孔介质孔隙度的分形特征研究[J]. *采矿与安全工程学报*, 2013, 30(3): 437–442, 448.
LI Ziwen, LIN Baiquan, HAO Zhiyong, et al. Fractal characteristics of porosity for porous media in coal mass[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2013, 30(3): 437–442, 448.
- [27] ZHANG B Q, LI S F. Determination of the surface fractal dimension for porous media by mercury porosimetry[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(4): 1383–1386.
- [28] 贺伟钟, 孚勋, 贺承祖, 等. 储层岩石孔隙的分形结构研究和应用[J]. *天然气工业*, 2000, 20(2): 67–70.
HE Weizhong, FU Xun, HE Chengzu, et al. Fractal texture research on the pores in reservoir rocks and its application[J]. *Natural Gas Industry*, 2000, 20(2): 67–70.
- [29] 张登峰, 李超, 李艳红, 等. 封存过程中 CO₂流体与煤中矿物作用关系研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2020, 20(1): 297–309.
ZHANG Dengfeng, LI Chao, LI Yanhong, et al. Research review on the interaction of CO₂ fluid with the minerals in the process of CO₂ sequestration in coal seams[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2020, 20(1): 297–309.
- [30] KOLAK J J, BURRUSS R C. Geochemical investigation of the potential for mobilizing non-methane hydrocarbons during carbon dioxide storage in deep coal beds[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(2): 566–574.
- [31] WANG F F, ZHANG X D, WU C F, et al. Mechanism of supercritical CO₂ on the chemical structure and composition of high-rank coals with different damage degrees[J]. *Fuel*, 2023, 344: 128027.
- [32] DU Y, SANG S X, WANG W F, et al. Experimental study of the reactions of supercritical CO₂ and minerals in high-rank coal under formation conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1115–1125.