

液态 CO_2 冻融煤体变形损伤特性研究

白 刚^{1,2}, 王亚东¹, 苏 俊¹, 周忠杰¹, 范超军³, 陈军典⁴

(1. 辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 葫芦岛 125105; 2. 辽宁工程技术大学 矿山热力灾害与防治教育部重点实验室, 辽宁 葫芦岛 125105; 3. 辽宁工程技术大学 矿业学院, 辽宁 阜新 123000; 4. 辽宁省物测勘查院有限责任公司, 辽宁 沈阳 110031)

摘要: 改善煤层透气性是提高煤层瓦斯高效抽采的常用方法, 利用液态 CO_2 为压裂介质冻融煤体是改善煤层透气性的方法之一。液态 CO_2 通过对煤体造成变形损伤改变煤层透气性, 深入研究液态 CO_2 冻融煤体变形损伤特性, 是揭示液态 CO_2 致裂增透煤体强化瓦斯抽采机制的基础。采用物理实验方法, 基于自主研发的液态 CO_2 冻融煤体实验系统, 开展液态 CO_2 冻融条件下煤体变形损伤特性实验, 监测冻融过程中煤样表面温度、应力、应变及罐体压力参数, 分析液态 CO_2 冻融对煤体应力、应变的影响规律及罐中 CO_2 相态特征, 探究液态 CO_2 冻融过程中热应力、水-冰相变冻胀力及汽化膨胀力对煤体造成的变形损伤贡献程度, 揭示液态 CO_2 冻融的三重复合应力对煤体造成变形损伤的机制。研究结果表明: 液态 CO_2 冻融煤样体积应变呈现先下降后上升的“U”字型变化趋势, 低温冻结阶段煤基质发生收缩变形, 融化阶段煤基质收缩变形逐渐恢复, 最终形成了不可恢复的变形, 总体表现为煤基质收缩变形与应变恢复 2 个阶段。实验过程中 CO_2 相态呈现气态-液态(气-液共存)-气态的变化趋势, 液态 CO_2 冻融过程包括进液、冻结、缓慢卸压及室温融化 4 个阶段, 对应煤样变形特征表现为冻缩变形、冻缩+冻胀+吸附膨胀变形、变形恢复及受热膨胀变形。非密封干燥煤样、密封干燥煤样及非密封饱水煤样的最小应变值绝对值分别为 $10\ 056.636 \times 10^{-6}$ 、 $11\ 480.186 \times 10^{-6}$ 、 $7\ 881.893 \times 10^{-6}$, 残余应变分别为 270.191×10^{-6} 、 154.869×10^{-6} 、 $2\ 033.636 \times 10^{-6}$, 胀缩率分别为 2.686%、1.349%、25.801%。液态 CO_2 冻融复合应力作用对煤样造成的总变形损伤量为 $2\ 033.636 \times 10^{-6}$, 热应力、汽化膨胀力及水-冰相变冻胀力分别造成的变形损伤量为 154.869×10^{-6} 、 115.322×10^{-6} 、 $1\ 763.445 \times 10^{-6}$, 分别占总变形损伤量的 7.615%、5.671% 与 86.714%, 水-冰相变冻胀力占据主导地位。随着煤样含水率增加, 煤体最小应变值绝对值降低, 残余应变增加, 水冰相变冻胀力占比增加。研究结果从煤样变形的角度阐明了液态 CO_2 冻融煤体变形损伤机理, 丰富了液态 CO_2 致裂增透煤体强化瓦斯抽采技术体系。

关键词: 煤层气; 液态 CO_2 冻融; 变形损伤; CO_2 相态转换; 复合应力

中图分类号: TD712 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)02-1003-14

Experimental study on deformation and damage characteristics of liquid CO_2 freeze-thaw coal

BAI Gang^{1,2}, WANG Yadong¹, SU Jun¹, ZHOU Zhongjie¹, FAN ChaoJun³, CHEN Jundian⁴

(1. College of Safety Science & Engineering, Liaoning Technical University, Huludao 125105, China; 2. Key Laboratory of Mine Thermodynamic disasters and Control of Ministry of Education, Liaoning Technical University, Huludao 125105, China; 3. College of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 4. Geophysical Measuring Exploration Institute of Liaoning province, Shenyang 110031, China)

收稿日期: 2024-07-02 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0763

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52104195, 52274204); 中国科协青年人才托举工程资助项目(2022QNRC001)

作者简介: 白 刚(1991—), 男, 安徽灵璧人, 教授, 博士生导师, 博士。Email: baigang0210@163.com

引用格式: 白刚, 王亚东, 苏俊, 等. 液态 CO_2 冻融煤体变形损伤特性研究[J]. 煤炭学报, 2025, 50(2): 1003-1016.

BAI Gang, WANG Yadong, SU Jun, et al. Experimental study on deformation and damage characteristics of liquid CO_2 freeze-thaw coal[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(2): 1003-1016.



移动阅读

Abstract: Improving the permeability of coal seam is a common method to improve the efficient extraction of coal seam gas. Using liquid CO₂ as fracturing medium to freeze-thaw coal is one of the methods to improve the permeability of coal seam. Liquid CO₂ changes the permeability of coal seam by causing deformation damage to coal body. In-depth study of the deformation damage characteristics of liquid CO₂ freeze-thaw coal body is the basis for revealing the mechanism of liquid CO₂ fracturing and permeability enhancement coal body to strengthen gas extraction. Based on the self-developed experimental system of liquid CO₂ freeze-thaw coal body, the experiment of deformation and damage characteristics of coal body under liquid CO₂ freeze-thaw conditions was carried out by means of physical experiment. The surface temperature, stress, strain and tank pressure parameters of coal body during freeze-thaw process were monitored. The influence of liquid CO₂ freeze-thaw on stress and strain of coal body and the phase characteristics of CO₂ in tank were analyzed. The contribution of thermal stress, water-ice phase change frost heave force and vaporization expansion force to deformation and damage of coal body during liquid CO₂ freeze-thaw process was explored, and the mechanism of deformation and damage of coal body caused by triple composite stress of liquid CO₂ freeze-thaw was revealed. The results show that: The volume strain of liquid CO₂ freeze-thaw coal shows a 'U' -shaped trend of decreasing first and then increasing. The coal matrix shrinkage deformation occurs in the low temperature freezing stage, and the shrinkage deformation of the coal matrix gradually recovers in the melting stage, and finally an irreversible deformation is formed. The overall performance is two stages of coal matrix shrinkage deformation and strain recovery. During the experiment, the phase state of CO₂ shows a trend of gas-liquid (gas-liquid coexistence) -gas state. The freezing and thawing process of liquid CO₂ includes four stages: liquid entry, freezing, slow pressure relief and room temperature thawing. The corresponding deformation characteristics of coal body are freeze-shrinkage deformation, freeze-shrinkage + frost heave + adsorption expansion deformation, deformation recovery and thermal expansion deformation. The absolute values of the minimum strain values of unsealed dry coal, sealed dry coal and unsealed saturated coal are $10\ 056.636 \times 10^{-6}$, $11\ 480.186 \times 10^{-6}$ and $7\ 881.893 \times 10^{-6}$, respectively. The residual strains are 270.191×10^{-6} , 154.869×10^{-6} and $2\ 033.636 \times 10^{-6}$, respectively. The expansion and contraction rates are 2.686 %, 1.349 % and 25.801 %, respectively. The total deformation damage caused by the combined stress of liquid CO₂ freeze-thaw is $2\ 033.636 \times 10^{-6}$. The deformation damage caused by thermal stress, vaporization expansion force and water-ice phase change frost heaving force is 154.869×10^{-6} , 115.322×10^{-6} and $1\ 763.445 \times 10^{-6}$, respectively, accounting for 7.615 %, 5.671 % and 86.714 % of the total deformation damage, respectively. The water-ice phase change frost heaving force dominates. With the increase of water content of coal samples, the absolute value of the minimum strain value of coal decreases, the residual strain increases, and the proportion of water ice phase change frost heaving force increases. The research results clarify the deformation and damage mechanism of liquid CO₂ freeze-thaw coal from the perspective of coal deformation and enrich the technical system of liquid CO₂ cracking and anti-reflection coal enhanced gas extraction.

Key words: coal bed methane; liquid CO₂ freeze-thaw; deformation damage; phase transition of CO₂; combined stress

0 引言

煤层气(煤矿瓦斯)作为一种非常规天然气能源^[1],具有清洁、高热值的特点^[2],拥有良好的应用前景。中国大多数煤矿中普遍存在高含量煤层气^[3-5]。然而,煤储层具有低渗、低压、低饱和的“三低”特点,开采煤层气具有较高难度,难以大规模开采^[6-7]。为了提高煤层渗透性与煤层气开采效率,通常采用水力冲孔^[8-9]、水力压裂^[10-11]、水力割缝^[12-13]等水力化技术以增加煤层渗透性,提高煤层气的开采效率^[14-15],然而水力化措施对于水敏性煤层效果不理想^[16-17]。超声波致裂技术^[18]、微波辐射^[19]、电爆震^[20]、CO₂相变爆

破^[21]等无水化措施均取得了显著的增透效果,但致裂过程中存在应力集中等现象。利用煤样“热胀冷缩”及煤样孔、裂隙内水-冰相变造成孔、裂隙结构发育、破裂的原理提出利用液态CO₂储罐自身的压力向煤层注入液态CO₂致裂增透煤体强化瓦斯抽采的方法,有助于降低大气中CO₂排放,帮助煤炭行业低碳减排,实现行业“双碳”目标^[22-24],实现经济增长和环境保护双重目标^[25]。

液态CO₂是一种常用的低温致裂介质(液相点为-56.6 °C),液态CO₂低温储罐内初始压力一般为2.0 MPa,灌注无需增压泵,工艺简单、操作方便。液态CO₂注入后与煤层换热,煤层内部富含导热系数各

异的矿物颗粒,热应力使矿物颗粒发生方向各异形变,煤样发生变形损伤,诱导煤样产生裂隙^[26];煤储层孔、裂隙赋存一定的水分,煤层温度降低到0℃以下,水-冰相变产生的体积膨胀约9%^[27],煤样孔、裂隙结构发生改变^[28];液态CO₂吸收储层热量后迅速汽化,1m³液态CO₂可汽化至550m³气态CO₂^[29],储层内局部压力骤升,煤层内部应力变化,孔-裂隙延展与发育。汽化后的CO₂会与储层中原有的CH₄进行竞争吸附^[30],使吸附态CH₄转换为游离态CH₄。在多重复合应力作用下,煤样的渗透性提高,从而提高煤层瓦斯抽采率。

液态CO₂无水化致裂增透技术在煤层卸压增透过程中涉及温度场^[1]、压力场^[31]、应力场^[32]等多个物理场,其产生的综合应力导致煤样出现不可逆破坏损伤,该过程中煤样出现显著变形现象,热应力使煤样出现收缩变形,水-冰冻胀力及汽化膨胀力则使煤样出现膨胀变形,共同使煤样出现弹性变形^[33-34],当综合应力超过了煤样的弹性极限后,煤样出现塑性变形^[35],随着液态CO₂温度、压力及相态变化,综合应力效果有所削弱,煤样弹性变形恢复并产生不可恢复的塑性变形,表现为液态CO₂冻融对煤样造成永久性的破坏损伤,影响了煤样的晶体结构^[36-37]、吸附/渗流特性^[38]、孔隙连通性^[39],煤样渗透率^[40]得以改善。多数学者对液态CO₂冻融煤样损伤破坏规律进行了大量研究,周西华等^[41]对不同饱水度煤样进行液态CO₂冻融实验研究了煤样孔隙、裂隙的演化特征,得到随煤样饱水度增大,总孔隙度及有效孔隙度增长幅度呈直线形增长,残余孔隙度增长幅度呈直线形下降。XU等^[42]研究了不同液态CO₂循环冻融时间下煤样温度场的变化特征,发现煤样端部与侧部温度在259.35~261.85K之间,对煤样孔隙、裂隙结构影响明显。王和堂等^[43]研究了液态CO₂-水循环作用对煤孔隙结构的影响规律,液态CO₂-水循环作用使煤体有效孔隙度增加,液态CO₂-水循环作用产生的冻胀应力使煤体发生了挤压变形并加剧了裂隙的延展。马砾等^[44]通过进行液态CO₂循环注入煤层实验,发现液态CO₂注入后会使煤层温度场发生改变,温度降低诱导的收缩应力大于了煤样拉应力,使得煤样发生破坏损伤。上述研究主要集中在煤样孔、裂隙方面,煤样变形量是反应煤样渗透率的一个重要参数,然而对于液态CO₂冻融过程中煤样变形过程、损伤特征及作用机制仍待研究,需进一步研究液态CO₂冻融下煤样的动态变形过程,以揭示液态CO₂冻融的复合应力作用对煤样损伤破坏的作用机制。本文采用自主研发的液态CO₂冻融煤样实验系统,开展液态CO₂冻融条

件下煤样变形损伤特性实验,监测冻融过程中煤样表面温度、应力、应变及罐体压力参数,分析液态CO₂冻融对煤样应力、应变的影响规律及罐中CO₂相态特征,探究液态CO₂冻融对煤样变形特性的影响规律,揭示液态CO₂冻融煤样的变形损伤机制。研究成果对于提高低渗煤层瓦斯抽采效率、防止瓦斯灾害具有较好的理论意义。

1 试验材料与方法

1.1 试验煤样采集与制备

试验煤样采自辽宁省葫芦岛市小凌河煤矿(长焰煤)新暴露煤壁处(图1)。采集后的煤样立刻密封并送至实验室保存。将煤块加工成 $\varnothing 25\text{ mm} \times L 50\text{ mm}$ 的圆柱状试样,为保证基本性能同一性,排除煤样非均质性对试验的影响,所用同类煤样均采集于同一煤块,尽可能保留其原生结构,并对实验煤样进行超声波波速测试,选取波速(表1)相近的煤样准备试验,煤样的工业分析结果见表2。



图1 实验煤样采集

Fig.1 Experimental coal sample collection

表1 煤样超声波波速

Table 1 Ultrasonic wave velocity of coal samples

煤样编号	超声波横波波速/(km·s ⁻¹)	超声波纵波波速/(km·s ⁻¹)
NP-1	1.563	2.193
NP-2	1.498	2.239
NP-3	1.486	2.146
NP-9	1.514	2.229
NP-10	1.489	2.207

表2 煤样工业分析

Table 2 Industrial analysis parameters of coal samples

$M_{ad}/\%$	$A_{ad}/\%$	$V_{ad}/\%$	$FC_d/\%$
2.14	26.06	29.63	42.17

不同含水率煤样制备过程如下:

1) 对所有实验煤抽真空6h,以排除煤中含有的杂质气体影响。

2) 采用干燥箱100℃烘干12 h,每隔1 h称重一次,直至连续2次称重的质量差比值低于0.1%即视为完全干燥,记录干燥煤样质量 m_d 。

3) 将干燥煤样放入真空加压饱和装置中,以-0.1 MPa的负压抽真空2 h,然后加入蒸馏水,以10 MPa的压力加压饱水,通过控制饱水时间为4 h、8 h来制备不同含水率煤样,完全饱水煤样为连续2次称重的质量差比值低于0.1%(饱水时间12 h),分别记录不同饱水时间下的饱水煤样质量 m_s 。根据公式(1),计算饱水煤样含水率(表3)。

$$W = \frac{(m_s - m_d)}{m_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_s 为饱和状态下煤样的质量,g; m_d 为干燥状态下煤样的质量,g; W 为煤样含水率,%。

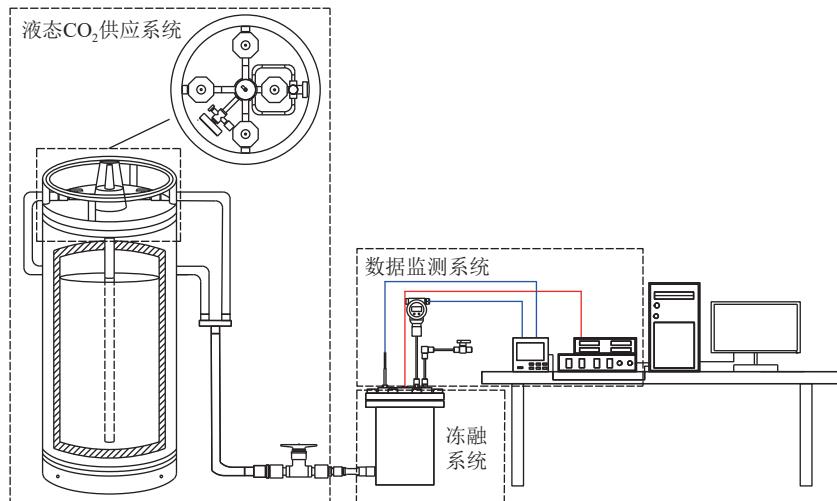
表3 煤样处理方式

Table 3 Treatment of coal samples

煤样编号	状态	含水率/%	处理方式
NP-1	干燥	0	密封
NP-2	干燥	0	非密封
NP-3	饱水	1.524	非密封
NP-4	饱水	1.166	非密封
NP-5	饱水	0.631	非密封

1.2 实验系统及装置

笔者自主研发并搭建了液态CO₂冻融煤样实验系统,该实验系统主要包括液态CO₂供应系统、冻融系统、煤样应变监测系统、温度-压力监测系统组成,如图2所示,各实验子系统具体如下:

图2 液态CO₂冻融煤样实验系统Fig.2 Liquid CO₂ freeze-thaw coal sample experimental system

1) 液态CO₂供应系统。主要由175 L液态CO₂杜瓦罐、奥氏体耐低温金属软管组成。冻融罐与液态CO₂杜瓦罐顶部的气相、液相出口阀连接,实现液态、气态CO₂的输送。

2) 冻融系统。主要由冻融罐、卸压阀门组成。冻融罐采用316 L不锈钢材料加工定制,最高承压达20 MPa,罐体尺寸为 $\varnothing 120\text{ mm} \times 220\text{ mm}$,顶部可连接应变测量仪、温度传感器、压力传感器与卸压阀门。卸压阀门用于CO₂的排出。

3) 煤样应变监测系统。主要由应力-应变测量仪、耐低温式应变片组成。应力-应变测试采用静态应变测试仪(DH3820N)记录应变演变值,该测试仪具备修正功能,根据应变片灵敏度系数、导线电阻和桥路方式进行修正,应变可测量量程为 $\pm 60\,000 \times 10^{-6}$,分辨率为 0.1×10^{-6} ,采样频率为1 Hz。耐低温式应变片温度

适用范围为-80~150℃,采用三线制1/4桥桥路连接法,供桥电压为2 V,分别沿煤样割理方向与垂直割理方向各贴合一枚应变片,其中设置一条独立的信号通道作为温度补偿通道,温度补偿通道采用三线制1/4桥桥路连接法,温度补偿片完全粘合至10 mm×10 mm×0.5 mm方形石英片,并静置于冻融罐内使其不受任何外力影响,如图3所示。

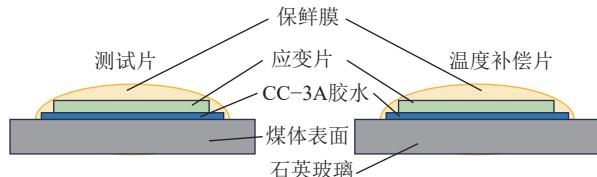


图3 温度补偿设置

Fig.3 Setting of temperature compensation

4) 温度-压力监测系统。主要由温度传感器、压

力传感器、无纸记录仪与主机组成,温度传感器使用范围为-200~1300℃,探头长度为20 cm,与罐体内煤样直接接触,压力传感器量程为0~10 MPa,输出信号为4~20 mA。温度传感器与压力传感器实时监测煤样的表面温度、罐体压力变化,以判断CO₂相态。

1.3 实验系统密封性检测

液态CO₂冻融煤样实验结果可靠性的关键在于罐体内CO₂相态的控制,罐体压力一旦失压低于临界压力就会结干冰,可见,罐体气密性是影响CO₂相态的关键因素,为了保证实验系统气密性,冻融罐顶盖和腔体间采用四氟乙烯材质的平垫圈密封;应变数据接线柱采用环氧树脂灌封,装置连接完毕后,采用He测试罐体气密性,罐体压力变化如图4所示,定容恒温(温度为30℃)条件下,实验系统初始压力为5.962 MPa,16 h后,系统气体压力为5.960 MPa,装置气密性良好,满足实验要求。

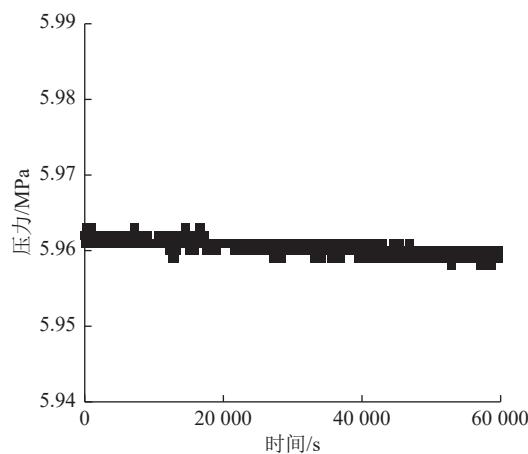


图4 冻融罐内压力变化
Fig.4 Pressure change in freeze-thaw tank

1.4 实验流程

为最大程度降低室内环境温度与气压对液态CO₂冻融效果的影响,实验期间室内采用空调控制温度在26℃左右,并对实验地点大气压力测试(100.3~100.6 kPa),实验步骤如下:

- 1) 连接实验系统,分别沿实验煤样割理方向与垂直割理方向各贴合一枚应变片,放置在冻融罐底部中央位置,将温度补偿应变片贴合至石英玻璃后放置于冻融罐内,使其不受任何外力影响。
- 2) 检测数据采集系统是否传输稳定,安装冻融罐体后,检查系统气密性,关闭系统卸压阀,常开冻融罐进液阀。
- 3) 缓慢开启液态CO₂杜瓦罐顶部出气阀,缓慢调节系统压力稳定至1.2 MPa,持续1 min使CO₂气体充分扩散至罐内空间。

4) 开启液态CO₂杜瓦罐顶部出液阀,保持进液压在2.3~2.5 MPa之内,使液态CO₂缓慢注入冻融罐,当液态CO₂浸没煤样,立刻关闭系统卸压阀与杜瓦罐出液阀。

5) 冻结时间为30 min。冻结结束后缓慢开启系统卸压阀以排放CO₂气液混合物,为了防止压力释放过快,罐体内结干冰堵管,手动调节卸压阀门以保证液态CO₂平均释放速率尽可能保持为0.001 MPa/s。

6) 罐体压力降低至0时,拆卸冻融罐,将煤样与石英玻璃(温度补偿)轻微放置于室内,直至煤样融化至室温后实验结束。

7) 以上实验结束后,更换煤样重复1)~6)开展不同工况液态CO₂冻融实验。

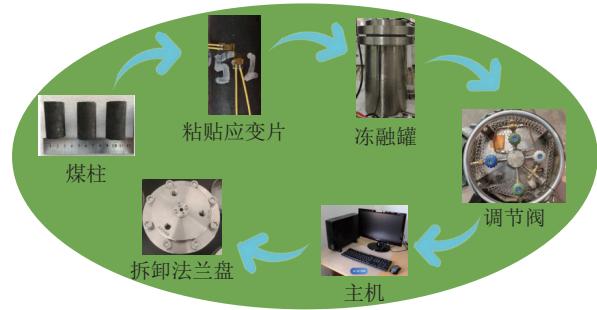


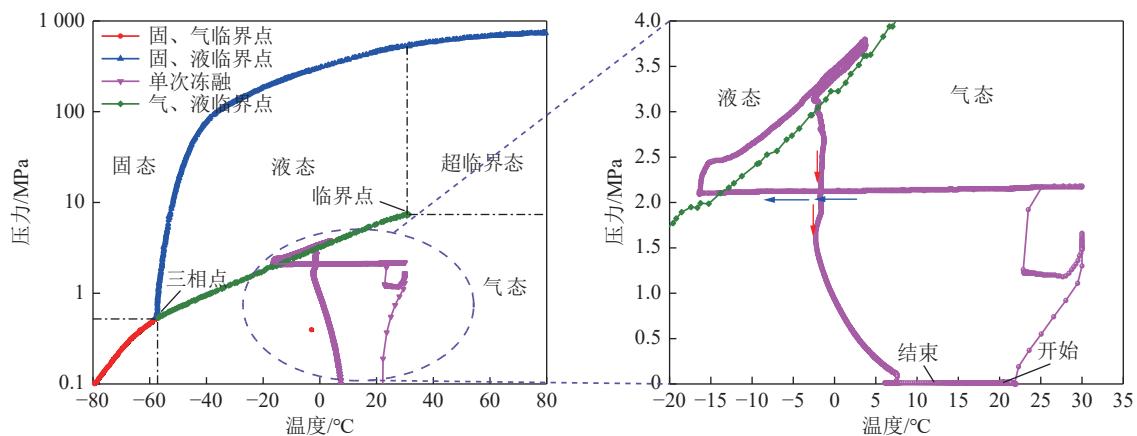
图5 实验流程
Fig.5 Flow chart of experiment

2 结果与讨论

2.1 CO₂相态转换规律

液态CO₂在系统内的相态转换、传热传质现象对煤样非均质基质的变形损伤特征具有一定的影响作用。根据液态CO₂冻融过程中煤样表面温度、系统压力的实时变化,对冻融过程中CO₂相态转换规律进行分析,如图6所示。

由图6可知,通过液态CO₂冻融整个阶段内的温度、压力进行实时对应,冻融过程中煤样大部分时间处于低温气体环境,一部分时间处于液体-低温气体共存的环境,反映了CO₂的相态不稳定性,冻融过程中CO₂的相态特征总体变化为:气态-液态(气-液共存)-气态,液态CO₂相态的变化导致温度、压力发生变化,而温度、压力的改变使煤样变形特征发生改变,这表明了液态CO₂冻融是一个复杂的气-液、水-冰多相态转换与多重应力复合作用的过程。该过程伴随的不均匀相变与不均匀温度、压力变化影响了煤样变形特征,不同相态的CO₂对煤样起到的应力效应有所差异。为了表明不同CO₂相态特征、温度压力变化对煤样变形特征的影响规律,利用温度、压力与CO₂

图 6 冻融过程中 CO_2 相态转换特征Fig.6 Phase change characteristics of CO_2 during freeze-thaw process

相态特征与煤样体积应变联合分析,按照冻融总时间一一对应,如图 7 所示,每个阶段下的煤样表面起始、结束温度,系统起始、结束压力和 CO_2 相态特征见表 4。

由图 7 可知,液态 CO_2 冻融煤样过程总体可划分为 4 个阶段:进液(开始~934 s)、冻结(935~2716 s)、缓慢卸压(2717~7683 s)与室温融化(7684 s~结束)阶段。根据表 4,各阶段起始、结束的煤样表面温度与系统压力、 CO_2 相态特征各有不同。进液阶段(图 7a), CO_2 以气态为主,受低温影响,热应力导致的冻缩变形起主导作用;冻结阶段(图 7b), CO_2 相态以液态为主,煤样内冰体逐渐填充至孔隙、裂隙,产生“冰塞”效应,煤基质产生较大的冻胀变形,同时煤体发生冻缩、冻胀及汽化膨胀变形;缓慢卸压阶段(图 7c), CO_2 逐渐由液态相变为气态,煤样内部冷量散失,冰体缓慢融化,冻胀效果减弱,该阶段下煤样应变达到峰值后逐渐恢复。室温融化阶段(图 7d),煤样表面温度上升后受热膨胀,孔隙内冰体融化吸热,周围煤基质温度降低,出现较短时间的收缩现象,最后煤基质继续吸收外界热量,内外温度差逐渐消除,应变出现回弹。煤样在不同阶段所受的液态 CO_2 主导作用效果均有不同,主要经历了(I)冻缩变形、(II)冻缩+冻胀+吸附膨胀变形、(III)变形恢复(IV)受热膨胀变形,由此可见液态 CO_2 冻融煤样所涉及的应力变化也是动态的,对煤样造成的损伤是不均匀的。

2.2 液态 CO_2 冻融煤样变形规律

煤样的变形特征能够反映煤样的破损能力。利用非密封处理的饱水煤样 NP-3 进行液态 CO_2 冻融煤样变形测试实验,阐明液态 CO_2 冻融过程中各应力的复合作用对煤样变形损伤特征的影响规律,其中煤样应变的正负代表着所测试煤样的膨胀与收缩现象,数值代表着较原始形体的改变程度^[45],为了表达煤样

整体结构受冻融损伤效应的影响效果,根据公式(2),引入体积应变作为评价煤样变形特征的评判标准,液态 CO_2 冻融煤样变形规律如图 8 所示。

$$\varepsilon_v = \varepsilon_a + 2\varepsilon_r \quad (2)$$

式中: ε_v 为体积应变, 10^{-6} ; ε_a 为轴向应变, 10^{-6} ; ε_r 为轴向应变, 10^{-6} 。

由图 8 可知,液态 CO_2 冻融煤样轴向、环向应变均呈现先下降后上升最终趋于平稳的变化规律,轴向应变降低数值略高于环向应变降低数值,煤样在接触液态 CO_2 后,环向方向收缩变形对低温更灵敏,主要是由于环向接触液态 CO_2 面积较轴向大,液态 CO_2 更易从煤样两侧裂隙及破损处渗入煤样内部。煤样体积应变呈现先下降后上升的“U”型变化趋势,总体可划分为煤基质收缩变形阶段与应变恢复阶段,其中在煤基质收缩变形阶段,煤样体积应变所能达到的最小值可代表煤样在冻结过程发生冻缩变形的最大程度。煤样因冻缩产生的变形为弹性变形,温度上升导致该部分变形会恢复一定的量,不可恢复的部分为煤样产生的塑性变形,同时在冻缩过程中煤样内部骨架受到挤压,产生微小裂纹。升温融化过程中,煤样内部骨架从断裂处回弹,并出现一定的受热膨胀现象。表明液态 CO_2 对煤样造成的冻融损伤效应主要表现为经过前期液态 CO_2 低温冻结后,煤样发生一定的冻缩现象,融化过程中冻缩现象逐渐恢复,并随温度升高发生了一定膨胀变形,最终产生了不可恢复的变形损伤,煤样表面形成了大量复杂的裂隙网络(图 9)。

2.3 不同状态下液态 CO_2 冻融煤样变形损伤特征

液态 CO_2 冻融煤样过程中涉及热应力、冻胀应力及汽化膨胀力的综合作用,液态 CO_2 低温诱导的热应力使煤样基质发生收缩变形。水-冰相变使煤样孔隙、裂隙出现“冰塞效应”,对周围基质形成挤压膨胀作用

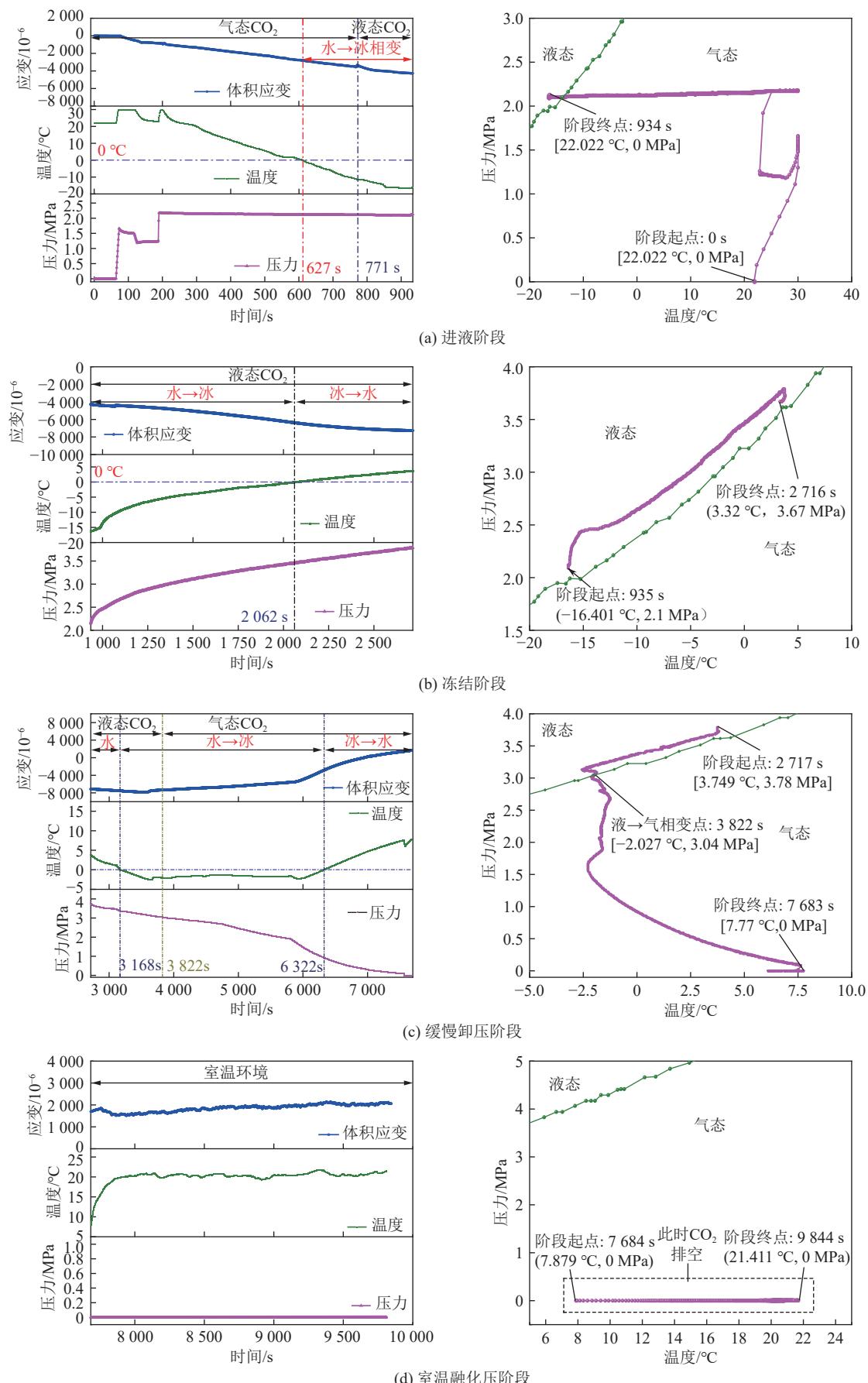
图7 液态CO₂相态特征对煤样变形特征的影响Fig.7 Effect of phase characteristics of liquid CO₂ on deformation characteristics of coal

表 4 CO_2 相态变化各阶段特征及煤样变形特征Table 4 Characteristics of CO_2 phase change and coal deformation in each stage

阶段划分	阶段时间/s	阶段起始温度/°C	阶段起始压力/MPa	阶段结束温度/°C	阶段结束压力/MPa	煤样变形特征	相态特征
进液阶段	0~934	22.022	0	-16.38	2.09	冻缩变形	气态
冻结阶段	935~2 716	-16.401	2.10	3.32	3.67	冻缩+冻胀+吸附膨胀变形	液态
卸压阶段	2 717~7 683	3.749	3.78	7.77	0	变形恢复	前液后气
融化阶段	7 684~9 845	7.879	0	21.411	0	受热膨胀	CO_2 排空

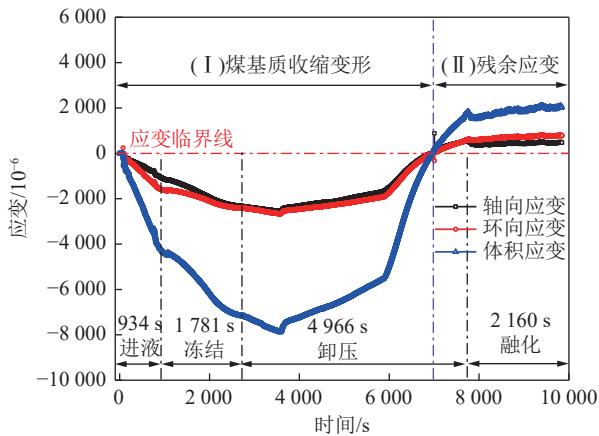
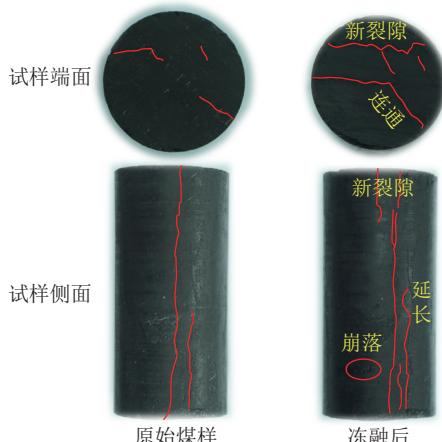
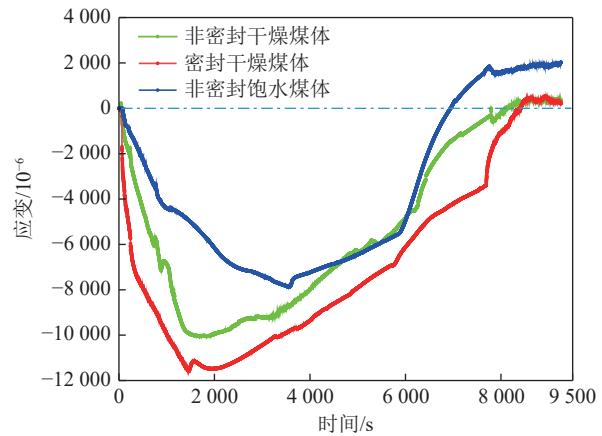
图 8 液态 CO_2 冻融煤样变形规律Fig.8 Deformation law of liquid CO_2 freeze-thaw coal samples

图 9 冻融条件下煤样表面裂隙分布规律

Fig.9 Distribution of surface cracks for the coal samples under freeze-thaw conditions

力。液态 CO_2 汽化膨胀后,孔、裂隙压力上升,周围基质发生挤压变形,汽化后的 CO_2 被煤基质吸附后发生膨胀变形, CO_2 气体分子从煤基质被解吸后,煤基质出现收缩变形,在3种应力的复合作用下,煤样出现不规则的变形损伤。为了探究液态 CO_2 冻融中各应力作用对煤样变形损伤的影响规律,分别对不同状态的煤样进行液态 CO_2 冻融,获取煤样的变形损伤特征参量(最小应变值绝对值、残余应变及煤样胀缩率),不同状态煤样下液态 CO_2 冻融煤样变形损伤特征如

图 10 不同状态下液态 CO_2 冻融煤样变形损伤特征Fig.10 Deformation damage characteristics of liquid CO_2 freeze-thaw coal under different conditions表 5 液态 CO_2 冻融煤样所受应力Table 5 The stress of liquid CO_2 freeze-thaw coal body

煤样状态	热应力	汽化膨胀力	冻胀力
密封干燥煤样(NP-1)	√		
非密封干燥煤样(NP-2)	√	√	
非密封饱水煤样(NP-3)	√	√	√

图 10 所示。不同状态煤样在液态 CO_2 冻融过程中所受应力见表 5。

在实验过程中尽可能保持3组液态 CO_2 冻融总时间相同,从而可以最大程度上控制煤样表面温度变化趋势相似,以排除热应力各向异性的影响。不同状态下煤样的变形损伤特征代表了液态 CO_2 冻融过程中不同应力的复合作用对煤样造成的变形损伤,非密封干燥煤样(NP-2)变形特征体现了热应力及汽化膨胀力对煤样造成的变形损伤,密封干燥煤样(NP-1)的变形特征体现了热应力对煤样造成的变形损伤,非密封饱水煤样(NP-3)的变形特征则体现了热应力、水-冰相变冻胀力及汽化膨胀力对煤样造成的变形损伤。分析密封干燥煤样(NP-1)变形损伤特征得到热应力对煤样造成的变形损伤,通过对密封干燥煤样(NP-1)和非密封干燥煤样(NP-2)的变形损伤特征,可获得汽化膨胀力对煤样造成的变形损伤,对比非密

封干燥煤样(NP-2)和非密封饱水煤样(NP-3)变形损伤特征,可得到冻胀力对煤样造成的变形损伤。由图10可知,不同状态下煤样的变形损伤特征变化趋势相近,均为先收缩后恢复的变化趋势,这是因3种煤样均受热应力影响,液态CO₂冻融过程种温度总体呈现降低-上升趋势,导致煤样应变特征总体呈现收缩-恢复变化态势。通过获取煤样的最小应变值绝对值可表示煤样在液态CO₂冻融中达到的最大收缩变形程度,煤样的残余应变代表液态CO₂冻融对煤样造成的不可恢复的变形损伤程度,根据煤样最小应变值绝对值与残余应变计算煤样胀缩率(式3),可代表煤样在冻融前后形体改变程度,不同状态下煤样的变形损伤特征参量如图11所示。

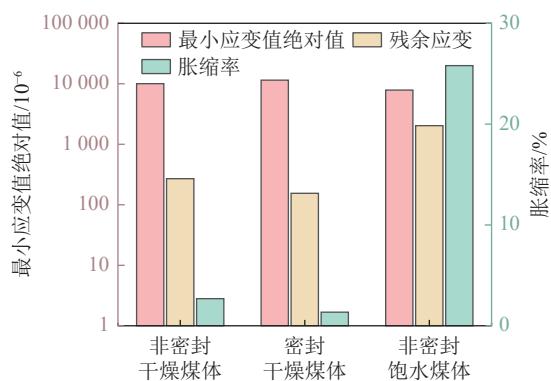


图11 不同状态下煤样的变形损伤特征参量

Fig.11 Deformation damage characteristic parameters of coal under different conditions

$$\kappa = \frac{\varepsilon_{\text{Res}}}{|\varepsilon_{\text{Min}}|} \times 100 \% \quad (3)$$

式中, κ 为煤样胀缩率, %; ε_{Res} 为煤样残余应变, 10^{-6} , ε_{Min} 为煤样最小应变量, 10^{-6} 。

由图11可知,非密封干燥煤样、密封干燥煤样及非密封饱水煤样的最小应变值绝对值分别为 $10\ 056.636 \times 10^{-6}$ 、 $11\ 480.186 \times 10^{-6}$ 及 $7\ 881.893 \times 10^{-6}$,密封干燥煤样的最小应变值绝对值最大,非密封饱水煤样最小,密封干燥煤样次之,这是因密封干燥煤样只受低温诱导的热应力影响,煤样发生显著的冻缩变形,而非密封干燥受热应力、水-冰相变冻胀力及汽化膨胀力的综合作用,冰体扩充了煤样孔隙、裂隙,煤样基质发生冻胀变形,同时煤基质吸附CO₂气体后发生一定的膨胀变形,抵消了一部分因低温产生的冻缩变形。非密封干燥煤样、密封干燥煤样及非密封饱水煤样的残余应变分别为 270.191×10^{-6} 、 154.869×10^{-6} 及 $2\ 033.636 \times 10^{-6}$,非密封饱水煤样的残余应变明显高于其他煤样,这是因非密封饱水煤样孔、裂隙空间富含水分,除受热应力及汽化膨胀力影响外,水-冰冻胀力

使煤样裂隙延展,孔隙尺寸、形状及连通性均得以改造,水-冰冻胀力对煤样造成的变形损伤主要表现为永久的塑性变形,对煤样造成的破坏损伤程度较大。非密封干燥煤样的残余应变略高于密封干燥煤样,对比只受热应力作用的密封干燥煤样,非密封干燥煤样受汽化膨胀力及热应力的综合影响。非密封干燥煤样、密封干燥煤样及非密封饱水煤样的胀缩率分别为2.686%、1.349%及25.801%,非密封饱水煤样因受水-冰相变冻胀力的影响,煤样在冻融前后的形体改变程度较大,非密封干燥煤样在冻融过程中吸附了部分CO₂气体使基质发生膨胀变形,且煤样内孔隙压力增加,煤基质受到一定的挤压变形,因此非密封干燥煤样胀缩率略高于密封干燥煤样。

2.4 液态CO₂冻融煤样变形损伤贡献度

液态CO₂在接触煤样后发生传热传质、相态转换等一系列物理现象,液态CO₂冻融煤样过程中涉及了低温扰动诱导的热应力、水-冰相变产生的冻胀应力及液态CO₂汽化产生的膨胀应力,且在液态CO₂冻融过程中各应力作用处于动态变化,在不同的阶段下对煤样造成变形损伤的主导应力作用也有所区别,对煤样造成的变形损伤量也有所差异。为了将液态CO₂冻融过程中各应力作用对煤样变形损伤影响程度量化,分别获取只受热应力影响的密封干燥煤样的残余应变,可代表热应力对煤样造成的变形损伤程度;获取受汽化膨胀应力及热应力作用的非密封干燥煤样的残余应变,可代表汽化膨胀应力与热应力对煤样造成的变形损伤程度;获取非密封的饱水煤样的残余应变,其受热应力、冻胀应力及汽化膨胀应力的共同影响,可代表3种应力作用共同对煤样造成的变形损伤程度。不同应力作用下液态CO₂冻融对煤样造成的变形量见表6,煤样变形损伤量占比如图12所示。

表6 不同应力作用下煤样变形量

Table 6 The deformation of coal sample under different stress

作用效果	热应力/	汽化膨胀力/	冻胀应力/	综合应力/
	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
变形损伤量	154.869	115.322	1 763.445	2 033.636

根据表6可知,非密封饱水煤样的残余应变量为热应力、汽化膨胀效应及水-冰冻胀效应对煤样造成的总变形损伤量,为 $2\ 033.636 \times 10^{-6}$,利用非密封干燥煤样的残余应变量去除密封干燥煤样的残余应变量可以得到液态CO₂汽化作用对煤样产生的变形量,汽化膨胀变形量为 115.322×10^{-6} ,非密封饱水煤样的残余应变量去除干燥煤样的残余应变量与汽化膨胀变

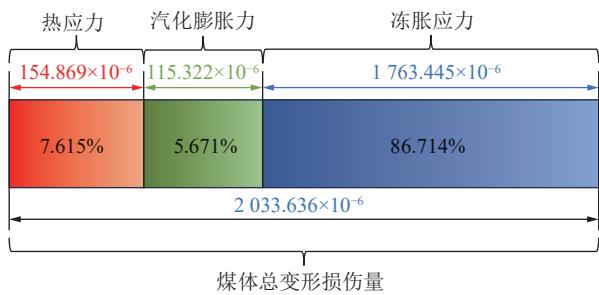


图 12 煤样变形损伤量占比

Fig.12 The proportion of deformation damage of coal samples

形量即可得到水-冰相变作用对煤样造成的变形损伤量,水-冰相变冻胀力对煤样变形量为 1763.445×10^{-6} 。由图 12 可知,热应力、汽化膨胀力及水-冰相变冻胀力对煤样造成的变形损伤量占比分别为 7.615%、5.671% 与 86.714%,表明液态 CO₂冻融后,水-冰相变冻胀力对煤样造成的不可恢复变形损伤程度最大,热应力次之,汽化膨胀力最小。

2.5 不同含水率对液态 CO₂冻融煤样损伤特征影响规律

根据 2.4 节实验结果可知水冰相变冻胀力对煤样变形损伤占主导地位,然而煤层含水分布不均,液态 CO₂注入煤层后,受煤样含水率的影响,水-冰相变冻胀力对煤层的损伤破坏程度也有所差异。因此采用 1.1 节制备的不同含水率煤样,开展液态 CO₂冻融煤样变形损伤特性实验,不同含水率煤样变形损伤特征如图 13 所示。

由图 13 可知,不同含水率煤样变形损伤特征变化趋势相近,煤样含水率由 0% 增加至 1.524%,煤体最小应变值绝对值由 10056.236×10^{-6} 降低至 7881.893×10^{-6} ,残余应变由 270.191×10^{-6} 增加至 2033.636×10^{-6} 。不同含水率煤样变形量占比如图 14 所示。

由图 14 可知,煤样含水率由 0 增加到 1.524%,水冰相变冻胀力对煤样变形损伤贡献度占比由 0 增加至 86.71%,水冰相变冻胀力占据主导地位。可见,煤样中含有水分时,冻胀力对煤样造成的变形损伤量远大于热应力和汽化膨胀力造成的变形损伤量,这是由于煤样含水率越高,煤中赋存的水量越大,水冰相变体积量越大,冻胀力越大,煤基质受挤压扩张效应越明显,导致的煤样变形损伤程度越大。

2.6 液态 CO₂冻融煤体变形损伤机制

在前人成果基础上,结合本试验液态 CO₂冻融过程中煤样变形损伤规律可初步归纳出液态 CO₂冻融煤体变形损伤一般机制,如图 15 所示。

液态 CO₂注入煤层初期,煤层内外形成温度梯度,受煤基质中不同的矿物成分线膨胀系数各异的影响,

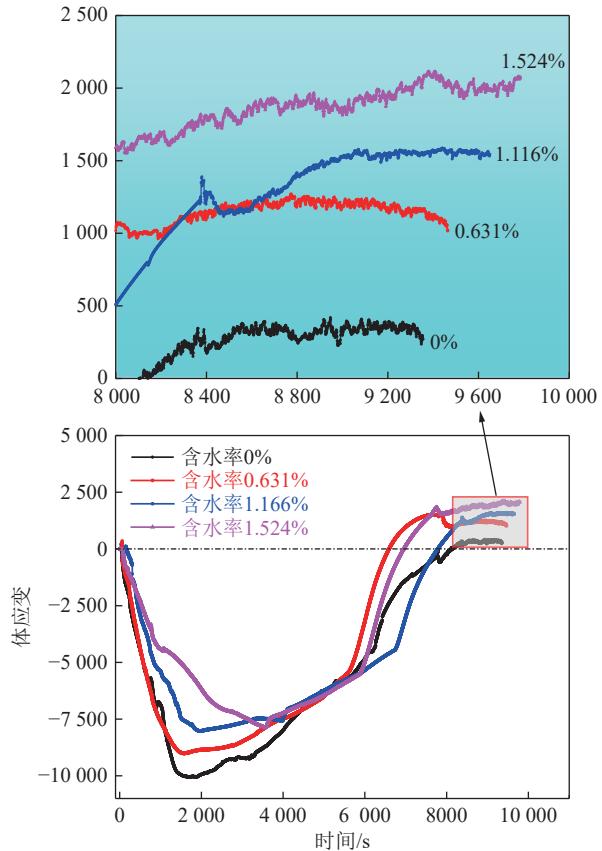
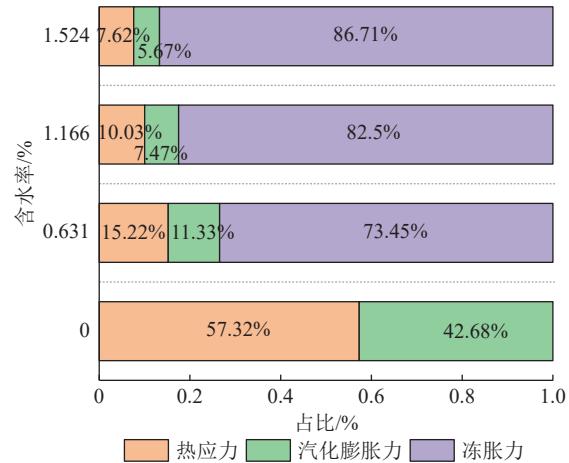
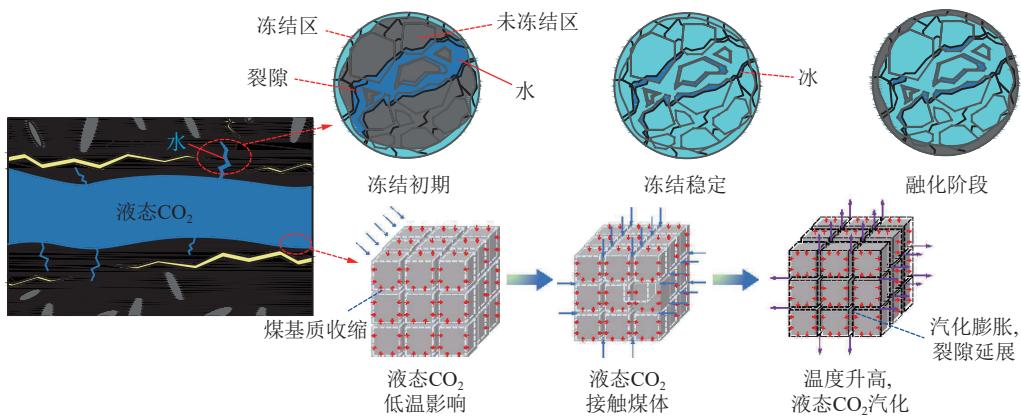
图 13 不同含水率下液态 CO₂冻融煤样变形特征Fig.13 Deformation characteristics of liquid CO₂ freeze-thaw coal body under different moisture content

图 14 不同含水率煤样变形量占比

Fig.14 The proportion of deformation of coal samples with different water content

基质间粘结性变弱,煤基质内部产生不规则的拉伸、压缩应力变化,煤基质发生收缩变形(图 10)。随着温度持续降低,水相变为冰体体积膨胀 9%,产生“冰塞”效应,产生的冻胀应力作用于孔、裂隙周围的煤基质,孔隙体积增大、裂隙延展。在煤体融化过程中,孔隙及裂隙内的冰体逐渐融化为水,在未消融的冰体挤压

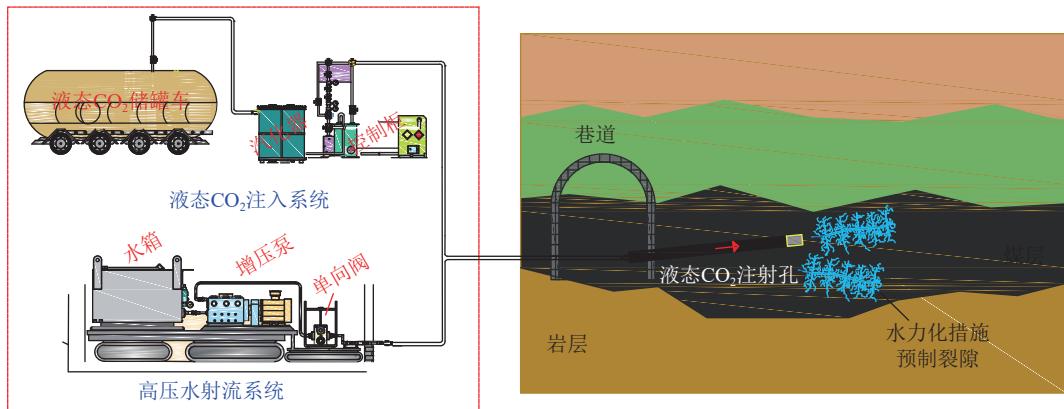
图 15 液态CO₂冻融煤体变形损伤机制Fig.15 Deformation damage mechanism of liquid CO₂ freeze-thaw coal

作用下,水分对煤基质造成破坏,产生一定的塑性变形,受水-冰相变冻胀应力的作用煤体产生了不可恢复的变形破坏。煤体内部液态CO₂汽化膨胀产生显著的膨胀力,促使煤体孔、裂隙内部压力升高,导致煤体膨胀,同时CO₂与水分反应生成的碳酸根离子,会溶解堵塞在煤层渗流通道中的矿物杂质^[46],最终裂隙相互连接。在三重复合应力共同作用下,煤层发生失稳破坏,形成复杂的裂隙网络结构,煤层渗透性增加,有利于提高煤层瓦斯抽采效率。

2.7 潜在应用

通过对热应力、水-冰相变冻胀力、汽化膨胀力对煤样变形损伤贡献度及含水率对煤样变形损伤规律分析(图12、图14),可知液态CO₂冻融煤体过程中

水-冰相变冻胀力是造成煤样变形损伤的主要作用力。提高液态CO₂冻融过程中水-冰相变冻胀力的作用是提高煤层瓦斯高效抽采的关键因素。在实际工程应用中,为了提高煤层含水率及煤样与水的接触面积,可采用预先对煤层进行高压水射流、水力压裂等水力化卸压增透措施,增大煤层的裂缝网络结构及缝网结构中水的含量。然后再向预先水力化卸压增透的煤层注入低温液态CO₂(-35℃),使得裂缝网络中水冻结成冰,提高水-冰相变冻胀力对煤样造成损伤变形的程度。提出的“水力化卸压+液态CO₂冻融”的复合增透技术(图16)可以更加有效地提高煤层渗透性,强化瓦斯抽采效率。

图 16 水力化卸压+液态CO₂冻融复合增透方法Fig.16 Hydraulic pressure relief + liquid CO₂ freeze-thaw composite anti-reflection method

3 结 论

1) 液态CO₂冻融下煤样轴向应变降低数值略高于环向应变降低数值,煤样的体积应变曲线呈现先下降后上升的“U”字型变化趋势,可划分为(I)煤基质收缩变形阶段与(II)应变恢复阶段,冻结过程中煤样

发生收缩变形,融化过程中煤样变形恢复,最终煤样产生了不可恢复的变形损伤。

2) CO₂的相态特征总体变化为:气态-液态(气-液共存)-气态,液态CO₂冻融煤样变形损伤特征具体包括:进液阶段、冻结阶段、缓慢卸压阶段及室温融化阶段,不同阶段下应力主导效果有所差异,具体可划

分为: (I) 冻缩变形、(II) 冻缩+冻胀+吸附膨胀变形、(III) 变形恢复及(IV) 受热膨胀变形。

(3) 非密封干燥煤样、密封干燥煤样及非密封饱水煤样的最小应变值绝对值分别为 $10\,056.636 \times 10^{-6}$ 、 $11\,480.186 \times 10^{-6}$ 及 $7\,881.893 \times 10^{-6}$, 残余应变分别为 270.191×10^{-6} 、 154.869×10^{-6} 及 $2\,033.636 \times 10^{-6}$, 胀缩率分别为 2.686%、1.349% 及 25.801%, 液态 CO_2 冻融过程中不同的应力作用对煤样造成的变形损伤特征有所差异。

4) 热应力、汽化膨胀效应及水-冰相变效应分别造成的变形损伤量分别为 154.869×10^{-6} 、 115.322×10^{-6} 及 $1\,763.445 \times 10^{-6}$, 分别占总变形损伤量的 7.615%、5.671% 与 86.714%。煤样含水率由 0% 增加至 1.524%, 残余应变由 270.191×10^{-6} 增至 $2\,033.636 \times 10^{-6}$, 水冰相变冻胀力对煤样变形损伤贡献度占比由 0% 增加至 86.71%, 水-冰相变冻胀力占据主导地位。

参考文献(References):

- [1] BAI G, ZHOU Z J, WANG J, et al. Experimental study on damage law of liquid CO_2 cyclic freeze-thaw coal[J]. *Energy*, 2023, 284: 128532.
- [2] XU J Z, ZHAI C, LIU S M, et al. Pore variation of three different metamorphic coals by multiple freezing-thawing cycles of liquid CO_2 injection for coalbed methane recovery[J]. *Fuel*, 2017, 208: 41–51.
- [3] BAI X, ZHANG D M, ZENG S, et al. An enhanced coalbed methane recovery technique based on CO_2 phase transition jet coal-breaking behavior[J]. *Fuel*, 2020, 265: 116912.
- [4] LI Z B, WANG F S, SHU C M, et al. Damage effects on coal mechanical properties and micro-scale structures during liquid CO_2 -ECBM process[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 83: 103579.
- [5] ZHANG D, FAN S X. Enhancing methane recovery with cryogenic liquid CO_2 cyclic injection: Determination of cyclic injection parameters[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(20): 13155.
- [6] SHI Y, LIN B Q, LIU T, et al. Synergistic ECBM extraction technology and engineering application based on hydraulic flushing combining gas injection displacement in low permeability coal seams[J]. *Fuel*, 2022, 318: 123688.
- [7] QIN L, WANG P, MATSUSHIMA J, et al. Temperature evolution law and strain characteristics of rapid freeze-thaw coal impacted by liquid CO_2 -high temperature steam cycles[J]. *Energy*, 2024, 291: 130377
- [8] 张荣. 复合煤层水力冲孔卸压增透机制及高效瓦斯抽采方法研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- ZHANG Rong. Research on the stress relief and permeability increase mechanism and high-efficiency gas drainage method on a composite coal seam[D]. China University of Mining and Techno-
- logy, 2019.
- [9] 惠钰博, 郑玉晶, 赵龙刚, 等. 水力冲孔对松软煤层回采巷道煤帮变形影响性研究[J]. 煤炭技术, 2023, 42(2): 39–43.
- HUI Yubo, ZHENG Yujing, ZHAO Longgang, et al. Study on influence of hydraulic flushing on coal side deformation in mining roadway of soft coal seam[J]. *Coal Technology*, 2023, 42(2): 39–43.
- [10] ZOU Q L, LI Q G, LIU T, et al. Peak strength property of the pre-cracked similar material: Implications for the application of hydraulic slotting in ECBM[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, 37: 106–115.
- [11] 翟成, 李贤忠, 李全贵. 煤层脉动水力压裂卸压增透技术研究与应用[J]. 煤炭学报, 2011, 36(12): 1996–2001.
- ZHAI Cheng, LI Xianzhong, LI Quangui. Research and application of coal seam pulse hydraulic fracturing technology[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(12): 1996–2001.
- [12] SI G Y, DURUCAN S, SHI J Q, et al. Parametric analysis of slotting operation induced failure zones to stimulate low permeability coal seams[J]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2019, 52(1): 163–182.
- [13] ZHAO Y, LIN B Q, LIU T, et al. Gas flow field evolution around hydraulic slotted borehole in anisotropic coal[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 58: 189–200.
- [14] WEI G M, WEN H, DENG J, et al. Enhanced coalbed permeability and methane recovery via hydraulic slotting combined with liquid CO_2 injection[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 147: 234–244.
- [15] CHENG L, GE Z L, XIA B W, et al. Research on hydraulic technology for seam permeability enhancement in underground coal mines in China[J]. *Energies*, 2018, 11(2): 427.
- [16] ZHAI C, QIN L, LIU S M, et al. Pore structure in coal: Pore evolution after cryogenic freezing with cyclic liquid nitrogen injection and its implication on coalbed methane extraction[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(7): 6009–6020.
- [17] SYED A, SHI J Q, DURUCAN S. Permeability and injectivity improvement in CO_2 enhanced coalbed methane recovery: Thermal stimulation of the near wellbore region[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 2137–2143.
- [18] 王旭锋, 牛志军, 张磊, 等. 超声振动在矿山煤岩致裂中的研究进展与展望[J]. *煤炭科学技术*, 2024, 52(1): 232–243.
- WANG Xufeng, NIU Zhijun, ZHANG Lei, et al. Research progress and prospects of ultrasonic vibration in coal rock fracturing[J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(1): 232–243.
- [19] 杨长鑫, 杨兆中, 李小刚, 等. 中国煤层气地面井开采储层改造技术现状与展望[J]. *天然气工业*, 2022, 42(6): 154–162.
- YANG Changxin, YANG Zhaozhong, LI Xiaogang, et al. Status and prospect of reservoir stimulation technologies for CBM surface well production in China[J]. *Natural Gas Industry*, 2022, 42(6): 154–162.
- [20] 林柏泉, 张祥良, 李彦君, 等. 等离子体对煤体选择性破碎的实验与数值模拟分析[J]. 煤炭学报, 2019, 44(11): 3472–3479.
- LIN Baiquan, ZHANG Xiangliang, LI Yanjun, et al. Experiment

- and simulation of selective cracking of coal samples by plasma[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(11): 3472–3479.
- [21] 周西华, 门金龙, 宋东平, 等. 液态CO₂爆破煤层增透最优钻孔参数研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2016, 35(3): 524–529.
ZHOU Xihua, MEN Jinlong, SONG Dongping, et al. Research on optimal borehole parameters of antireflection in coal seam by liquid CO₂ blasting[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2016, 35(3): 524–529.
- [22] 王双明, 寇海波, 申艳军, 等. 含煤岩系CO₂突出对浅层CO₂地质封存的启示[J]. *绿色矿山*, 2023(1): 33–47.
WANG Shuangming, KOU Haibo, SHEN Yanjun, et al. Implications of CO₂ outburst from coal-bearing rock series for the CO₂ geological sequestration under shallow layers[J]. *Journal of Green Mine*, 2023(1): 33–47.
- [23] 沈政昌, 李仕亮, 史帅星, 等. 低碳选矿技术发展现状及发展策略研究[J]. *绿色矿山*, 2023(1): 48–55.
SHEN Zhengchang, LI Shiliang, SHI Shuaixing, et al. Development status and development strategy research of low carbon mineral processing technology[J]. *Journal of Green Mine*, 2023(1): 48–55.
- [24] BAI G, SU J, LI X M, et al. Step-by-step CO₂ injection pressure for enhanced coal seam gas recovery: A laboratory study[J]. *Energy*, 2022, 260: 125197.
- [25] 赵鲁涛, 李丰荣, 李照源, 等. 中国绿色低碳经济政策: 进展与展望[J]. *绿色矿山*, 2023(1): 128–137.
ZHAO Lutao, LI Fengrong, LI Zhaoyuan, et al. China's green and low-carbon economic policies: Progress and prospects[J]. *Journal of Green Mine*, 2023(1): 128–137.
- [26] 徐吉钊, 翟成, 桑树勋, 等. 基于低场核磁共振技术的液态CO₂循环致裂煤体孔隙特征演化规律[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(11): 3578–3589.
XU Jizhao, ZHAI Cheng, SANG Shuxun, et al. Pore evolution of coals affected by cyclical liquid CO₂ fracturing based on the low-field nuclear magnetic resonances[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(11): 3578–3589.
- [27] 李波, 任永婕, 张路路, 等. 液氮对含水煤岩体增透作用的影响机制研究[J]. *煤炭科学技术*, 2018, 46(12): 145–150.
LI Bo, REN Yongjie, ZHANG Lulu, et al. Study on influence mechanism of liquid nitrogen to permeability improved function of water bearing coal and rock mass[J]. *Coal Science and Technology*, 2018, 46(12): 145–150.
- [28] 刘泉声, 康永水, 刘小燕. 冻结岩体单裂隙应力场分析及热–力耦合模拟[J]. *岩石力学与工程学报*, 2011, 30(2): 217–223.
LIU Quansheng, KANG Yongshui, LIU Xiaoyan. Analysis of stress field and coupled thermo-mechanical simulation of single-fracture freezed rock masses[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2011, 30(2): 217–223.
- [29] XU J Z, ZHAI C, QIN L, et al. Characteristics of pores under the influence of cyclic cryogenic liquid carbon dioxide using low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Geofluids*, 2018: 1682125.
- [30] 马欣健, 向祖平, 朱诗杰, 等. 四川盆地页岩储层中CO₂/CH₄竞争吸附规律的影响因素[J]. *天然气勘探与开发*, 2023, 46(3): 117–122.
MA Xinjian, XIANG Zuping, ZHU Shijie, et al. Influential factors on competitive adsorption between CO₂ and CH₄ in shale reservoirs of Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Exploration and Development*, 2023, 46(3): 117–122.
- [31] WEN H, CHENG X J, CHEN J, et al. Micro-pilot test for optimized pre-extraction boreholes and enhanced coalbed methane recovery by injection of liquid carbon dioxide in the Sangshuping coal mine[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 136: 39–48.
- [32] 周西华, 门金龙, 宋东平, 等. 煤层液态CO₂爆破增透促抽瓦斯技术研究[J]. *中国安全科学学报*, 2015, 25(2): 60–65.
ZHOU Xihua, MEN Jinlong, SONG Dongping, et al. Research on increasing coal seam permeability and promoting gas drainage with liquid CO₂ blasting[J]. *China Safety Science Journal*, 2015, 25(2): 60–65.
- [33] KANG J Q, ELSWORTH D, FU X H, et al. Influence of water on elastic deformation of coal and its control on permeability in coalbed methane production[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208: 109603.
- [34] LI Q, XU H, BU W K, et al. An analytic solution describing the visco-elastic deformation of coal pillars in room and pillar mine[J]. *Mining Science and Technology (China)*, 2011, 21(6): 885–890.
- [35] WANG Z H, LI B B, REN C H, et al. A permeability model for coal based on elastic and plastic deformation conditions under the interaction of hydro-mechanical effects[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 212: 110209.
- [36] FENG B, BHATIA S K, BARRY J C. Variation of the crystalline structure of coal char during gasification[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(3): 744–754.
- [37] XIA Z, WANG W J, WANG G P. Study of the crystal structure effect and mechanism during chemical looping gasification of coal[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(5): 1284–1293.
- [38] BAI G, SU J, FU S G, et al. Effect of CO₂ injection on the gas desorption and diffusion kinetics: An experimental study[J]. *Energy*, 2024, 288: 12994.
- [39] FANG H H, WANG Z F, SANG S X, et al. Correlation evaluation and schematic analysis of influencing factors affecting pore and fracture connectivity on the microscale and their application discussion in coal reservoir based on X-ray CT data[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(13): 11852–11867.
- [40] KUMAR H, ELSWORTH D, MATHEWS J P, et al. Effect of CO₂ injection on heterogeneously permeable coalbed reservoirs[J]. *Fuel*, 2014, 135: 509–521.
- [41] 周西华, 周露函, 白刚, 等. 液态CO₂冻融含水煤体孔隙结构演化特性试验研究[J]. *安全与环境学报*, 2022, 22(5): 2474–2481.
ZHOU Xihua, ZHOU Luhan, BAI Gang, et al. Pore structure of coal with liquid CO₂ freeze-thaw saturation[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2022, 22(5): 2474–2481.
- [42] XU J Z, ZHAI C, LIU S M, et al. Investigation of temperature ef-

- fects from LCO₂ with different cycle parameters on the coal pore variation based on infrared thermal imagery and low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Fuel*, 2018, 215: 528–540.
- [43] 王和堂, 王辉, 谭江龙, 等. 液态CO₂-水循环作用下煤体的物理改性规律及增润减尘效应[J]. 煤炭学报, 2024, 49(3): 1463–1474.
WANG Hetang, WANG Hui, TAN Jianglong, et al. Physical modification law and dust reduction effect of liquid CO₂-water circulation on coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(3): 1463–1474.
- [44] 马砾, 魏高明, 王世斌, 等. 低渗透性煤层注液态CO₂置换驱替CH₄试验[J]. 重庆大学学报, 2018, 41(6): 76–83.
- MA Li, WEI Gaoming, WANG Shibin, et al. Experimental study of displacing & replacing methane in low permeability coal seam by injecting liquid carbon dioxide[J]. *Journal of Chongqing University*, 2018, 41(6): 76–83.
- [45] 国家能源局. 煤层气体渗透率测试方法: NB/T 11327—2023[S]. 北京: 应急管理出版社, 2023.
- [46] 葛兆龙, 张翔宇, 刘浩, 等. 超临界CO₂作用下无烟煤孔隙结构演化时间效应规律[J]. *天然气工业*, 2024, 44(7): 97–108.
GE Zhaolong, ZHANG Xiangyu, LIU Hao, et al. Time effect laws of pore structure evolution in anthracite reservoirs under the action of supercritical CO₂[J]. *Natural Gas Industry*, 2024, 44(7): 97–108.