

煤储层酸化氧化试剂体系优选及增产效果评价

石军太^{1,2}, 范倩雯^{1,2}, 曹运兴³, 徐凤银⁴, 黄红星^{5,6}, 刘高峰⁷, 刘 成⁸,
李星浩^{1,2}, 曹敬添^{1,2}, 邓 婷^{1,2}, 王春琦^{1,2}, 孙 政⁹, 李相方^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)煤层气研究中心, 北京 102249; 3. 河南省非常规能源与开发国际联合实验室, 河南 焦作 454003; 4. 中国石油学会, 北京 100724; 5. 中石油煤层气有限责任公司, 北京 100028; 6. 中联煤层气国家工程研究中心有限责任公司, 北京 100095; 7. 河南理工大学 资源环境学院, 河南 焦作 454003; 8. 中国石油天然气股份有限公司 浙江油田分公司, 浙江 杭州 310023; 9. 中国矿业大学 煤炭精细勘探与智能开发全国重点实验室, 江苏 徐州 221116)

摘 要:我国煤层气资源丰富, 但煤储层多为低渗致密储层, 单井产量和采出率普遍较低, 现有的技术手段难以支撑我国煤层气产业的快速发展, 需要探索提高单井产量和采出率的手段。除了水力压裂、裸眼洞穴完井的物理改造方式, 采用化学法改造原始煤储层物性也是近年研究的热点。煤储层酸化氧化技术可以避免物理增产方式造成的储层伤害, 并可以促进解吸并改善渗流能力, 但对于不同煤阶煤储层, 适宜不同煤阶煤储层的酸化氧化试剂需要优化, 以及其酸化氧化的作用效果需要评价。通过室内实验, 对比分析了保德、沐爱、新疆区块煤样物性特征, 包括煤阶、煤体结构、煤的宏观特征、煤质特征、孔渗参数、元素分析、矿物组成方面的区别; 通过煤粉酸液前置溶蚀实验, 优选出了盐酸最佳浓度, 并通过 Design-Expert 软件设计并开展了五因素三水平的酸液优选正交实验, 找出了影响溶蚀效果的敏感因素, 优选出了最优的氧化剂类型, 并对保德、沐爱、新疆区块煤样, 分别优选出了适用于各区块煤储层的酸化氧化试剂体系; 应用优选出的各区块酸化氧化试剂体系, 对保德、沐爱、新疆区块煤样, 分别对比分析了酸化氧化前后的孔隙度、渗透率和润湿性; 最后基于沐爱区块一个典型井组, 通过数值模拟预测了酸化氧化改造后的产气效果。实验表明: 盐酸浓度在 3~4 mol/L 内, 酸液溶蚀效果最好; 5 个实验因素的影响效果从大到小依次是浸泡时间、酸液种类、浸泡温度、煤样种类、酸液浓度; 最优的氧化剂为质量分数 3% 的过氧化氢溶液; 保德区块混合酸化氧化剂配方为 10%HCl+2%CH₃COOH+2%HF+3%H₂O₂, 沐爱区块的最佳混合酸化氧化剂配方为 8%HCl+ 2%CH₃COOH+ 4%HF+ 3%H₂O₂, 新疆区块的最佳混合酸化氧化剂配方为 12%HCl+1%CH₃COOH+1%HF+3%H₂O₂, 煤阶越高, 最优酸化氧化试剂体系中 HF 含量越高。酸化和氧化对煤样的孔隙度和渗透率有提升作用, 2 者增大规律一致, 低阶煤提升效果优于高阶煤。酸化作用使煤的亲水性增强, 而氧化作用使煤的亲水性大幅减弱, 经优选的酸化氧化体系处理的煤样亲水性减弱。数值模拟预测表明酸化氧化方案生产 10 a 达到废弃条件时采出率达到了 64.64%, 与同一时间未进行酸化氧化方案的采出程度相比增加 19.72%, 增产效果显著; 与未进行酸化氧化方案生产 18 a 达到废弃条件时采出率相比增加 0.97%, 但酸化氧化措施节省了 8 a 生产时间达到最终采出率, 降低了矿场运营成本。优选出的适宜于低、中、高不同煤阶煤层气藏的酸化氧化体系, 改善了目标煤储层的解吸和渗流能力, 提高了单井产量和采出率。

关键词:煤层气; 储层改造; 酸化氧化; 溶蚀; 采出率

中图分类号: P618.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)04-1989-15

收稿日期: 2023-12-01 修回日期: 2024-04-09 责任编辑: 韩晋平 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.XH23.1637

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (42230814); 山西省科技重大专项资助项目 (20201101002); 中国石油大学(北京)优秀青年学者基金资助项目 (2462020QNXZ003)

作者简介: 石军太 (1984—), 男, 甘肃靖远人, 副教授, 博士。E-mail: shijuntai@cup.edu.cn

引用格式: 石军太, 范倩雯, 曹运兴, 等. 煤储层酸化氧化试剂体系优选及增产效果评价[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 1989-2003.

SHI Juntao, FAN Qianwen, CAO Yunxing, et al. Acidification oxidation reagent system optimization on coal seams and stimulation effect evaluation[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(4): 1989-2003.



移动阅读

Acidification oxidation reagent system optimization on coal seams and stimulation effect evaluation

SHI Juntai^{1,2}, FAN Qianwen^{1,2}, CAO Yunxing³, XU Fengyin⁴, HUANG Hongxing^{5,6}, LIU Gaocheng⁷, LIU Cheng⁸, LI Xinghao^{1,2}, CAO Jingtian^{1,2}, DENG Ting^{1,2}, WANG Chunqi^{1,2}, SUN Zheng⁹, LI Xiangfang^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2.Coalbed Methane Research Center, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3.Henan International Joint Laboratory for Unconventional Energy Geology and Development, Jiaozuo 454003, China; 4.Chinese Petroleum Society, Beijing 100724, China; 5.PetroChina Coalbed Methane Company Limited, Beijing 100028, China; 6.China United Coalbed Methane National Engineering Research Center Co., Ltd., Beijing 100095, China; 7.School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 8.PetroChina Zhejiang Oil field Company Limited, Hangzhou 310023, China; 9.State Key Laboratory of Coal Fine Exploration and Intelligent Mining, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: China has abundant coalbed methane (CBM) resources, and most of them are low-permeability and tight reservoirs, with generally low production rate and small recovery factor. Existing technologies face great challenges to meet the demand on CBM in China. It is desirable to develop new methods to improve the production rate and enhance recovery factor. In addition to physical stimulation methods such as hydraulic fracturing and open-hole cave completion, the use of chemical methods to improve physical properties of coal reservoirs has also been a hot research topic in recent years. Coal reservoir acidification and oxidation technology can promote desorption of gas and enlarge permeability of reservoir. But for different coal rank coal reservoirs, the acidification and oxidation agents need to be optimized and their performance evaluated. Laboratory experiments are conducted to compare and analyze the physical properties coal samples from Baode, Mu'ai, and Xinjiang blocks, including coal rank, texture, macroscopic characteristics, quality, porosity, permeability, element, and mineral composition. The optimal concentration of hydrochloric acid is determined through pre-dissolution experiment of coal powder in acid solution. Then a five-factor and three-level orthogonal experiment for acid solution optimization is designed and performed by using Design-Expert software, which identifies the sensitive factors affecting the dissolution. For the coal samples in Baode, Mu'ai, and Xinjiang blocks, the oxidant types and the corresponding acidification and oxidation agent systems are optimized. Applying these acidification and oxidation agent systems to coal samples from Baode, Mu'ai, and Xinjiang blocks, the change of porosity, permeability, and wettability are compared and analyzed. Finally, through numerical simulation, the gas production is predicted for acidification and oxidation in typical well group in Block Mu'ai. Results show that the acid solution has the best dissolution at a concentration of hydrochloric acid of 3 mol/L to 4 mol/L; Top factors played in the experiment are soaking time, acid type, soaking temperature, coal sample type, and acid concentration, in descending order of importance; The optimal oxidant is a hydrogen peroxide solution with a concentration of 3%; the mixed acidification oxidant formula in Baode block is 10% HCl + 2% CH₃COOH + 2% HF + 3% H₂O₂; The optimal mixed acidification oxidant formula in Mu'ai block is 8% HCl + 2% CH₃COOH + 4% HF + 3% H₂O₂; the optimal mixed acidification oxidant formula in Xinjiang block is 12% HCl + 1% CH₃COOH + 1% HF + 3% H₂O₂; The higher the coal rank, the greater the HF content in the optimal acidification oxidant system. Both acidification and oxidation improve the porosity and permeability of coal samples to some extent, and the improvement in low-rank coal is more significant than that in high-rank coal. Acidification and oxidation have different effects on the wettability of coal: Acidification increases the hydrophilicity of coal, whereas oxidation reduce the hydrophilicity of coal; and the hydrophilicity of coal samples treated by the optimized acidification and oxidation system is weakened. Reservoir simulation results show that acidification and oxidation lead to a recovery factor of 64.64% after 10 years of production, which is 19.72% higher than that without acidification and oxidation. The advantage of acidification and oxidation is 0.97% after 18 years of production. However, the acidification and oxidation saved 8 years of production time to achieve a close final recovery factor, which greatly reduces the operating costs. The optimized acidizing oxidation agent systems for CBM reservoirs with low, medium, and high ranks improved the desorption and permeability of the target reservoirs, and in-

crease well production and recovery factor. This research provides technical support for stimulation practices of CBM reservoirs in the aforementioned blocks in China, as well as similar coal reservoirs in the world.

Key words: coalbed methane; formation stimulation; acidification and oxidation; corrosion; recovery factor

我国煤层气资源丰富,煤层气资源开发技术经过多年的研究与探索,已在生产规模、勘探开发技术等方面取得了重大突破。然而,我国煤层气储藏的地质条件复杂,低压、低渗、非均质性强的储层特点突出^[1-3],低产井占比大、单井平均产量低等问题不容忽视。另外随着煤层气井排采的进行,煤储层渗透率受储层应力敏感^[4]、基质收缩、煤粉产出等因素的影响^[5],部分煤层气井开发中后期煤粉煤泥堵塞问题严重^[6]。国内煤层气开采关键技术尚未完全取得突破^[7],缺乏高效的增产手段和技术,难以支撑我国煤层气产业的快速发展。

煤储层增产目前主要采用裸眼洞穴完井、水力压裂等物理增产手段,由于煤储层低孔低渗、易破坏,加之物理增产方式造成的储层伤害,常规的物理增产方式对储层影响严重,大量煤层气开发效果不理想,低产低效,难以实现稳定生产,但是以氧化增渗和酸化增渗为代表的化学增产增产技术,可以弥补物理增产手段的不足,进一步提高煤层气产量。

近年来,在酸化增渗技术研究中,国内外学者开展了以盐酸、氢氟酸为主的煤样酸化实验研究^[8-16]。结果表明,盐酸对物性良好且富含矿物的煤层气储层作用效果良好,其渗透率得到了明显提高^[9],但盐酸的溶蚀作用强,作用距离短^[10]。氢氟酸可以溶蚀储层中的硅酸盐类矿物,且反应过后,可以形成晶体或胶状物,这些晶体物质可以支撑储层缝隙,防止溶蚀过后裂缝闭合,进而提高储层渗透率,但酸蚀作用较弱^[11,13-14]。不同矿物对酸液的反应效果具有差异,为了弥补单一酸液的不足,研究学者提出了采用多种酸液混合作用提高渗透率的方法^[15-16]。倪小明等^[15]开展了多组分酸对物性良好的煤层气储层增产效果的实验,研究了盐酸+氢氟酸+乙酸煤层的改造效果,发现多组分酸的应用对油管腐蚀较弱且具有一定的缓速作用,尤其对于低阶煤储层改善效果显著。

除了通过酸化的方式来提高煤层渗透率之外,以氧化方式增透是促进煤层增透的一项新技术。煤层气氧化增产技术的主要原理是利用氧化剂对煤岩表面进行改性措施,即通过氧化剂以化学方式使煤岩表面性质发生变化,经过表面改性的煤岩,其吸附、润湿性发生变化^[17-23]。研究认为,氧化剂作用于煤储层具有增解、增渗双重作用^[21]。宋金星^[22]开展了利用氧化

剂实现煤层气储层增透实验,研究了二氧化氯、过硫酸铵氧化剂对煤层的改造效果,发现煤的 CH_4 吸附性降低、孔渗增大,得出氧化剂具有促进解吸和改善储层孔渗的双重作用。

然而,针对不同煤阶煤储层,其酸化氧化的效果需要评价,以及适宜不同煤阶煤储层的酸化氧化试剂配方需要优化设计,尚未建立完整的煤层氧化液、酸液体系。因此,笔者通过室内实验,采用保德、沐爱、新疆等不同煤阶煤层气区块的煤样,开展了酸化、氧化和酸化氧化共同作用对煤岩储层渗流能力影响的实验,优选出了适用于各区块煤储层的酸化氧化试剂体系,并采用数值模拟方法预测了酸化氧化改造后的产气效果,为工程应用提供理论依据。

1 目标区块煤样概况

不同区块的煤样物理性质差异较大,以保德、沐爱、新疆3个区块煤样为研究对象,分别从煤阶、煤体结构、煤的宏观特征、煤质特征、孔渗参数、元素分析、矿物组成方面进行分析,确定不同区块地质、煤样的性质差异。

(1) 煤阶和煤体结构。煤阶反映煤的热演化程度,煤体结构反映煤的变形程度。根据煤岩镜质体最大反射率(R_{\max})来判断煤阶,煤体结构分为原生结构煤和构造煤,构造煤又分为碎裂煤、碎粒煤和糜棱煤。保德区块煤样的 R_{\max} 介于 0.71%~1.22%,属中低阶煤,煤体结构为原生结构^[24];沐爱区块煤样的 R_{\max} 介于 2.63%~2.90%,属高阶煤,煤体结构为原生-碎裂结构^[25];新疆区块煤样的 R_{\max} 介于 0.40%~1.01%,属中低阶煤^[26],煤体结构为原生-碎裂结构。

(2) 煤岩宏观特征。煤的宏观描述是通过肉眼或简单放大观察对煤岩整体外观进行描述分析,煤的外观是分辨煤阶及判断煤岩物化性质的重要参考标准。保德区块煤样外观光泽暗淡,黑色,断口处不规则,层理较弱,裂隙不发育,硬度大,难以破碎,其煤岩类型为暗煤。沐爱区块煤样光泽较强,表面光滑,条带结构发育,其煤质坚硬,极难粉碎,煤岩裂隙不发育,整体连通性较差,其煤岩类型为亮煤。新疆区块煤样光泽较强,表面粗糙,触摸过程有煤粉脱落并染指,其条带结构发育,裂隙发育,割理密度大,整体连通性较强,破碎断口呈阶梯状或锯齿状,其煤岩类型为亮煤。

(3) 煤质特征。煤质特征主要通过工业分析指标来进行表征,煤的工业分析包括水分、灰分、挥发分和固定碳 4 个项目,用作评价煤质的基本依据。采用 5E-MAG6700 全自动工业分析仪测量后得出 3 个区块煤工业分析结果,见表 1。

表 1 煤工业分析

Table 1 Industrial analysis of coal %

煤样	灰分	水分	挥发分	固定碳
保德区块	5.70	24.33	26.20	43.77
沐爱区块	13.79	1.24	15.26	69.71
新疆区块	4.00	4.40	32.60	59.00

(4) 孔渗参数。采用 QKY-2 孔隙度测试仪和 PDP-200 渗透率测试仪,对 3 个区块煤样的孔隙度和渗透率进行了测量,孔隙度和渗透率由大到小依次为新疆区块、保德区块、沐爱区块,见表 2。PDP-200 渗透率测试仪适合测试常规低渗、特低渗岩心渗透率,使用稳态法(压力脉冲衰减法),测量稳定时间短、速度快。测量过程自动化,重要阀门开启关闭均由电脑自动控制,计算机自动采集记录数据,自动计算渗透率。

表 2 煤样孔渗参数

Table 2 Coal sample porosity and permeability parameters

煤样	孔隙度/%	渗透率/ 10^{-15} m^2
保德1号	3.22	0.12
保德2号	4.40	0.14
保德3号	2.86	0.09
沐爱1号	3.86	0.02
沐爱2号	4.36	0.03
沐爱3号	4.13	0.03
新疆1号	7.88	0.17
新疆2号	5.21	0.16
新疆3号	6.13	0.22

(5) 元素分析。煤的有机质主要包括碳、氢、氧、氮、硫 5 种元素,采用 EURO EA 全自动元素分析仪,对煤中此 5 种元素进行测定,以评价各区块煤样的有机质构成。将 3 种煤样空气干燥基下的元素组成转化成干燥无灰基下的元素组成,见表 3。

(6) 煤样矿物组成。采用 XRD-7000X 射线衍射仪,对煤样矿物组成进行了 X 衍射实验分析,根据煤样矿物组成和不同酸化氧化剂对各区块煤样的作用效果,确定对应的酸化氧化剂体系。3 个区块煤样的矿物组分质量分数差异明显,其中矿物成分主要为铁化物、石英、碳酸盐岩,见表 4。

表 3 干燥无灰基条件下煤的元素分析

Table 3 Element analysis of coal under dry ash-free basis condition %

煤样	C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	O _{daf}	S _{daf}
保德区块	89.09	6.05	2.28	1.72	0.86
沐爱区块	94.93	2.47	0.26	1.14	1.20
新疆区块	91.78	5.49	0.56	1.58	0.59

表 4 煤样矿物组成

Table 4 Mineral composition of coal samples

矿物	矿物质量分数/%		
	保德区块	沐爱区块	新疆区块
铁化物	34.20	3.20	32.20
石英	18.90	7.64	28.25
碳酸盐岩	29.81	16.43	27.70
长石类	4.72	1.91	1.91
其他	12.37	66.92	1.43

2 酸化氧化剂体系优选

2.1 酸液优选

2.1.1 煤粉酸液溶蚀前置实验

与煤粉中矿物质起溶蚀作用的物质主要为酸液中释放的氢离子,而盐酸作为酸液中最有代表性的一种,以其浓度作为实验变量,分析酸液浸泡过程煤粉的溶蚀率大小,以判断酸液浓度对煤粉的溶蚀效果,确定正交实验^[27-28]中浓度因素的水平值范围。

溶蚀率的表达式为

$$x = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

(1)

式中, x 为煤粉的溶蚀率,%; m_1 为溶蚀之前的煤粉质量,g; m_2 为溶蚀之后的煤粉质量,g。

实验步骤:① 样品制备。将现场取得的新鲜块状煤样破碎成细小块状后放入固体粉碎机粉碎。粉碎后的煤粉过 200 目(0.074 mm)的筛网进行筛取,筛取后的煤粉置于烘箱中干燥,最终将干燥后的各区块煤粉装入密封袋中保存。② 酸液配制。分别配置浓度为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 mol/L 的盐酸溶液,将配置好的溶液放入塑料细口瓶保存备用。③ 煤样酸化。分别称取新疆、沐爱、保德 3 个区块的煤粉样品各 2 g(共 6 g),置于烧杯中进行混合,设置每组烧杯 9 个,实验 3 组,分别为 A 组、B 组和 C 组。将 1~5 mol/L 的盐酸溶液分别倒入 9 只烧杯并用玻璃棒充分搅拌,盐酸溶液与煤粉的配比为 60 mL : 6 g。④ 酸化反应。将含有浸泡液的烧杯置于恒温振荡器中,控制温度 30 ℃,浸泡时间为 12 h。⑤ 过滤干燥。

待浸泡时间达 12 h, 将烧杯取出, 对浸泡液进行过滤, 并将过滤后的煤粉放入烘箱干燥。⑥ 称量。称量干燥后的样品质量, 根据溶蚀率公式测算酸化煤粉的溶蚀率。

酸液溶蚀结果如图 1 所示, 酸液浓度在达到 3 mol/L 后, 继续增大盐酸浓度, 溶蚀率提升明显; 当盐酸溶液浓度为 3.5 mol/L 时, 其对煤粉的溶蚀效果几乎达到峰值, 溶蚀率接近 9%, 继续增大盐酸浓度对煤粉的溶蚀率提升不显著。可以观察到, 在目标时间条件下, 盐酸浓度在 3~4 mol/L 内, 酸液溶蚀效果最好。对于图 1 中出现少量溶蚀率随盐酸浓度增加而降低的现象, 分析原因可能是煤粉混合不均匀或实验误差所导致的。

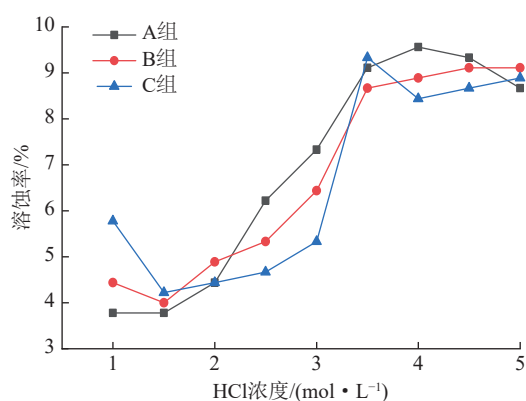


图 1 不同浓度盐酸浸泡下煤粉的溶蚀率

Fig.1 Dissolution rate of pulverized coal immersed in hydrochloric acid with different concentration

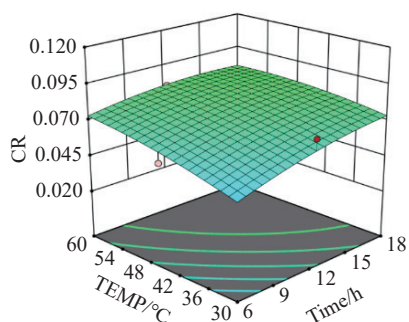
2.1.2 煤粉酸液溶蚀实验

用选择的盐酸、醋酸和氢氟酸对目标区块煤样的

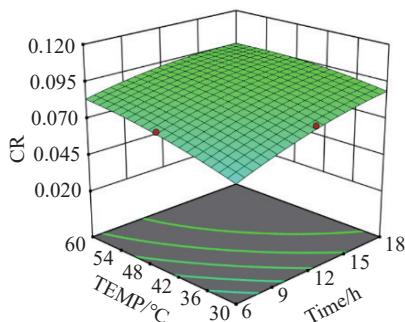
煤粉样品进行 X 衍射实验, 而煤样矿物主要以碳酸盐岩、铁的化合物和石英为主, 盐酸作为强酸, 可以有效地溶解碳酸盐岩; 氢氟酸可溶解煤样矿物中的硅质无机物; 醋酸在作用于煤储层时, 可起到缓慢释放氢离子, 从而增加酸液作用时间和作用距离。

本研究中实验设计基于 Box-Behnken 方法, 采用 Design-Expert 软件进行数据处理。实验设计 5 因素 3 水平酸液优选正交实验, 优选分类因素为煤样和试剂种类, 数值因素为酸液浓度、温度 (用 TEMP 表示) 和时间 (用 TIME 表示), 最终制定实验方案共 153 组, 研究不同因素对煤粉溶蚀率 (用 CR 表示) 的影响程度。分类因素中煤样为来自保德、沐爱、新疆 3 个区块, 根据酸液效果的差异, 对盐酸、醋酸和氢氟酸的煤粉溶蚀效果进行研究。数值因素中, 根据煤粉酸液溶蚀前置实验的实验结果, 确定酸液的浓度研究数值为 3.0、3.5、4.0 mol/L; 根据保德、沐爱、新疆 3 个区块的煤储层温度介于 30~50℃, 设置温度的水平值为 30、45、60℃; 时间的水平值为 6、12、18 h。通过方差分析最终得出, 5 个实验因素的影响效果从大到小依次是浸泡时间、酸液种类、浸泡温度、煤样种类、酸液浓度。

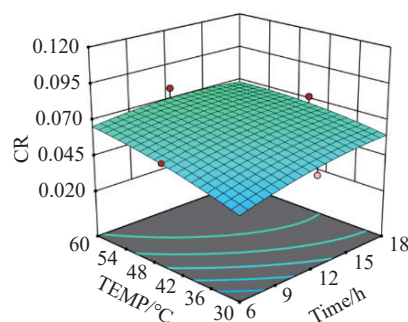
(1) 盐酸溶蚀效果分析。保德、沐爱、新疆 3 个区块盐酸浓度在 3~4 mol/L 下的温度-时间响应曲面如图 2 所示。从图 2 可看出, 盐酸对沐爱区块煤样的溶蚀效果最好, 保德区块次之, 新疆区块最差; 温度、时间两因素对盐酸在 3 个区块煤样的溶蚀效果的影响规律相同; 盐酸对煤样的溶蚀效果随温度升高呈现



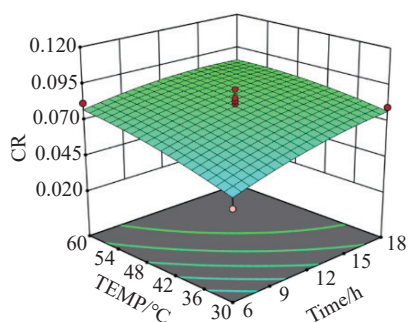
(a) 盐酸浓度 3.0 mol/L 时保德区块



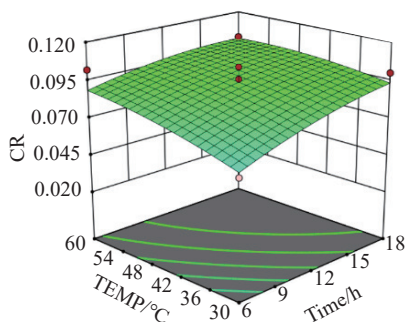
(b) 盐酸浓度 3.0 mol/L 时沐爱区块



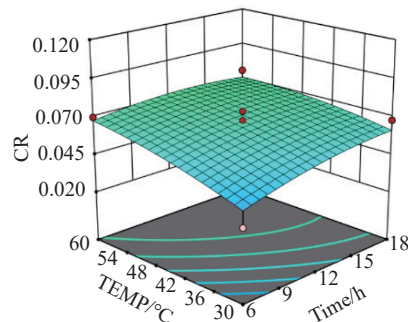
(c) 盐酸浓度 3.0 mol/L 时新疆区块



(d) 盐酸浓度 3.5 mol/L 时保德区块



(e) 盐酸浓度 3.5 mol/L 时沐爱区块



(f) 盐酸浓度 3.5 mol/L 时新疆区块

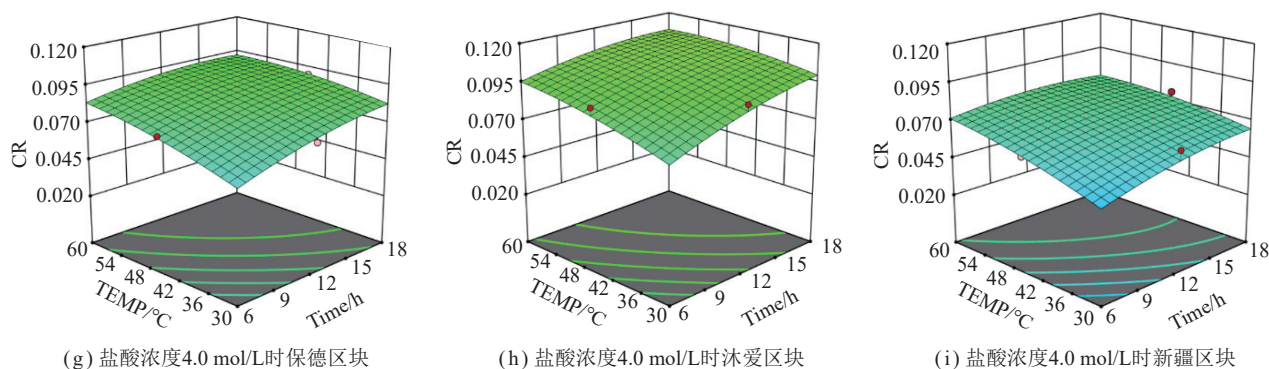


图2 不同盐酸浓度对各区块煤样溶蚀率响应面

Fig.2 Response surface view of dissolution rate of coal samples in different area at different hydrochloric acid concentration

先陡后缓的趋势,表明低温环境下,温度增加对溶蚀效果影响显著,而高温环境下,温度进一步增加对溶蚀效果影响减弱。盐酸对煤样的溶蚀效果随时间增加也呈现先陡后缓的趋势,表明刚开始溶蚀时,时间

增加对溶蚀效果影响显著,而溶蚀后期,时间进一步增加对溶蚀效果影响减弱。

(2) 醋酸溶蚀效果分析。保德、沐爱、新疆3个区块醋酸作用下的温度-时间响应曲面图如图3所示。

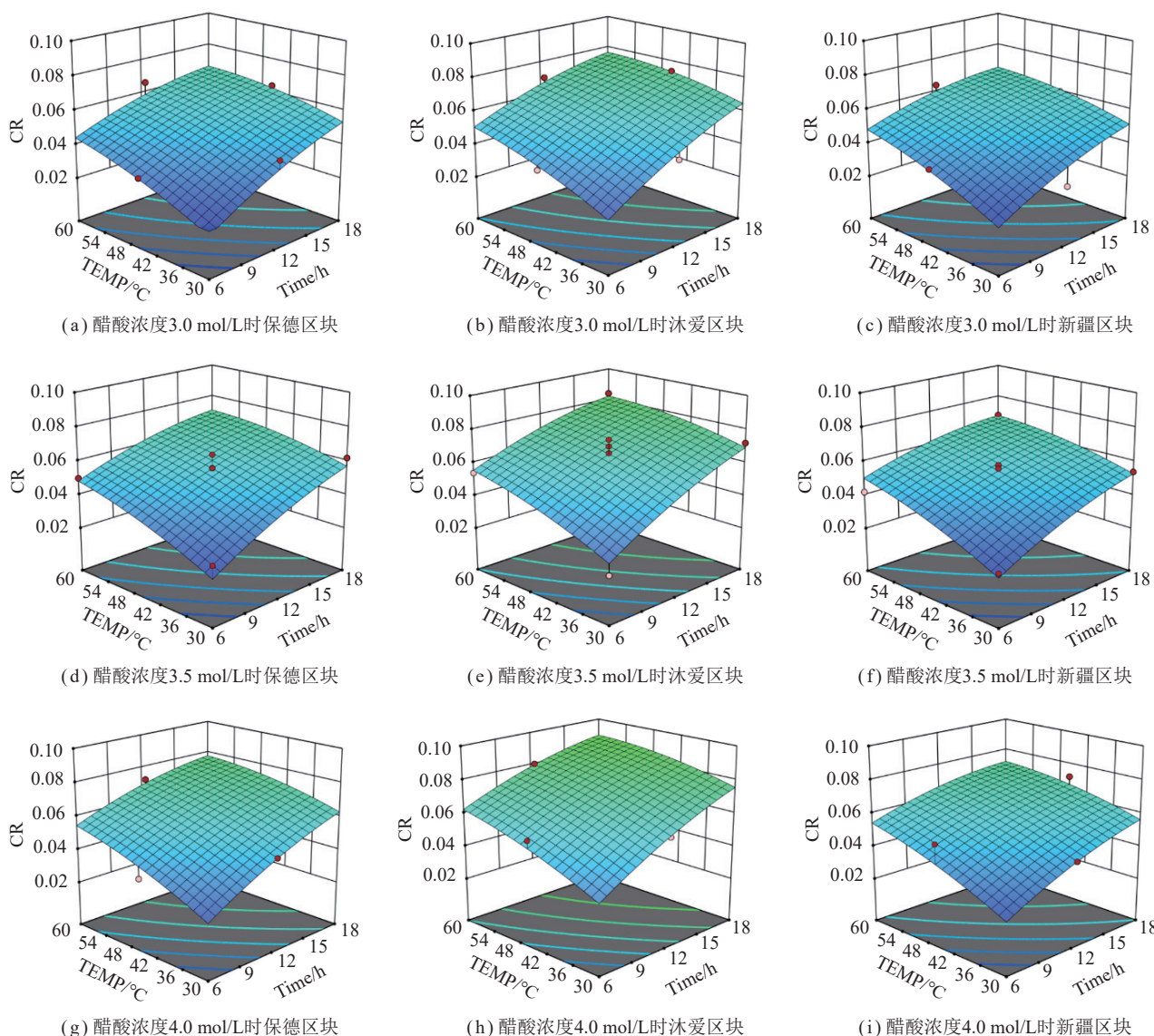


图3 不同醋酸浓度对各区块煤样溶蚀率响应面

Fig.3 Response surface view of dissolution rate of coal samples in different area at different acetic acid concentration

从图3可看出,醋酸对沐爱区块煤样的溶蚀效果最好,保德区块和新疆区块的溶蚀效果相近,弱于沐爱区块;浸泡时间相较于温度对醋酸的作用效果影响较大;各温度下的浸泡时间-溶蚀率曲线均呈上升的趋势,但低温下和高温下上升速率不同,低温下随着浸泡时间的增加,溶蚀率快速增加,高温下随着浸泡时间的增加,溶蚀率缓慢增加;不同浸泡时间下温度的影响效果不同,浸泡时间较短的情况下提高实验温度对溶蚀率影响大,浸泡时间较长的情况下,提高温度对溶蚀率的影响变小。

(3) 氢氟酸溶蚀效果分析。保德、沐爱、新疆3个区块氢氟酸浓度在3~4 mol/L下的温度-时间响应曲面图如图4所示。从图4可看出,氢氟酸,3区块煤样溶蚀率的作用效果从大到小依次是沐爱区块、保德区块、新疆区块;氢氟酸溶蚀效果随作用时间增加而增大,相较于实验温度,作用时间影响更为显著。氢氟酸腐蚀性极强,煤粉溶蚀率-实验时间曲线近乎呈递增的直线。氢氟酸溶蚀效果随实验温度的增加而增大,其曲线表现为先陡峭后平缓的趋势,表明随温度增加,温度因素对溶蚀率的影响效果减弱。

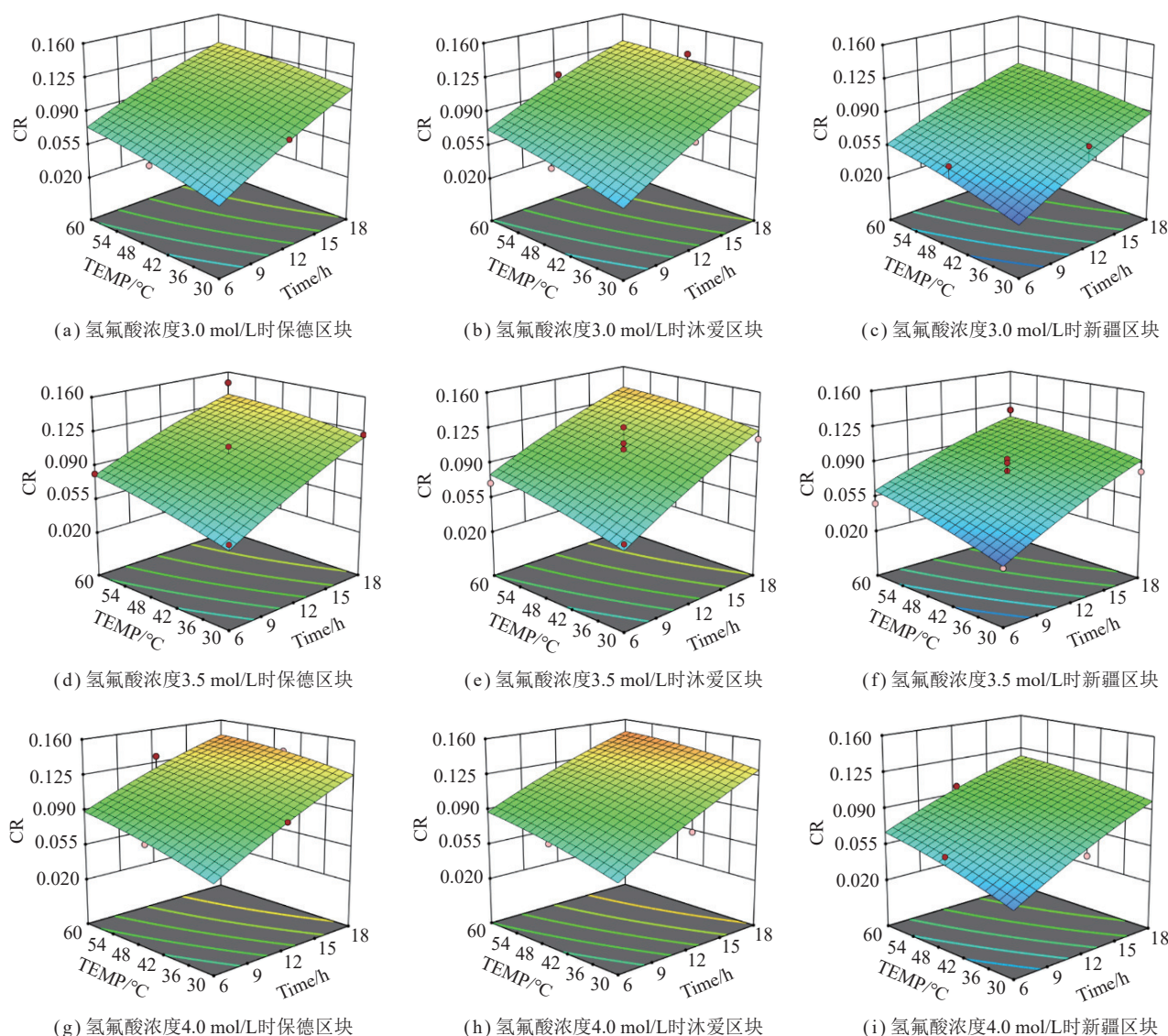


图4 不同氢氟酸浓度对各区块煤样溶蚀率响应面

Fig.4 Response surface view of dissolution rate of coal samples in different area at different hydrofluoric acid concentration

2.2 氧化剂优选

煤岩中的有机质和黄铁矿等组分易被氧化,通过采用不同氧化剂对煤粉进行浸泡,测定浸泡前后煤粉的质量变化,确定不同氧化剂的氧化溶蚀效果。

实验步骤:①分别称取新疆、沐爱、保德3个区

块的煤粉样品各2 g(共6 g),置于烧杯中进行混合,设置每组烧杯3个;②将质量分数为1.5%、3.0%、4.5%的氧化剂溶液分别倒入3只烧杯浸泡煤粉,氧化剂溶液与煤粉配比为60 mL:6 g;③将含有浸泡液的烧杯置于恒温振荡器中,控制温度30℃,浸泡时间为12 h;

④ 待浸泡时间达 12 h, 将烧杯取出, 对浸泡液进行过滤; ⑤ 过滤后的煤粉放入烘箱中干燥; ⑥ 称量干燥后的样品质量, 测算氧化煤粉的溶蚀率。

如图 5 所示, 3 种氧化剂在相同的质量分数下对煤粉的溶蚀效果差别显著, 过氧化氢反应速度快, 对煤粉表现出一定的溶蚀效果, 实验质量分数下最大溶蚀率可达 3%, 过高的氧化剂溶蚀效果提升较小, 且溶液在作用过程中表现出一定的不稳定性, 确定质量分数 3.0% 的过氧化氢溶液效果最佳。

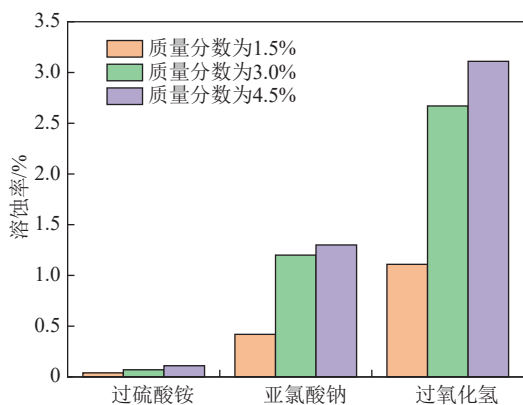


图 5 不同氧化剂作用下的煤样溶蚀率

Fig.5 Corrosion rate of coal samples under the action of different oxidants

2.3 酸化氧化剂体系优选

根据 3 种酸液对不同区块煤样的溶蚀特点, 结合 X 光衍射分析的煤样矿物成分, 以及现场作业条件和酸液本身施工限制, 确定由不同酸化氧化剂比例组成的混合酸化氧化剂体系以盐酸为主要酸化用剂。将实验所得的盐酸最佳浓度 3.6 mol/L 换算为盐酸的质量分数, 约为 14%, 以此确定混合酸液总的质量分数为 14%, H_2O_2 质量分数为 3%, 调配不同的酸液比例进行混合, 不同酸化氧化剂体系的配方见表 5。

(1) 保德区块。保德区块酸化氧化剂配方溶蚀结果如图 6(a) 所示。现场作业中需要考虑的作用区范围广的问题, 应保证近井区域起效的同时提升作用时间和作用范围, 因此 A7 方案更为适用。最终优选保德区块混合酸化氧化剂配方为 10% HCl +2% CH_3COOH +2% HF +3% H_2O_2 。

(2) 沐爱区块。沐爱区块酸化氧化剂配方溶蚀结果如图 6(b) 所示。B2 方案溶蚀趋势更为优秀, 长时间作用下溶蚀率仍能有较大的提升, 说明在配方中加入醋酸可以增加作用时间的效果, 因此沐爱区块优选 B2 方案为最佳实验方案。最终沐爱区块的最佳混合酸化氧化剂配方为 8% HCl +2% CH_3COOH +4% HF +3% H_2O_2 。

表 5 酸化氧化剂体系配方

Table 5 Formula of acidification oxidant system

方案	HCl	CH_3COOH	HF	H_2O_2
1	8	0	6	3
2	8	2	4	3
3	8	3	3	3
4	8	4	2	3
5	8	6	0	3
6	10	0	4	3
7	10	2	2	3
8	10	4	0	3
9	12	0	2	3
10	12	1	1	3
11	12	2	0	3

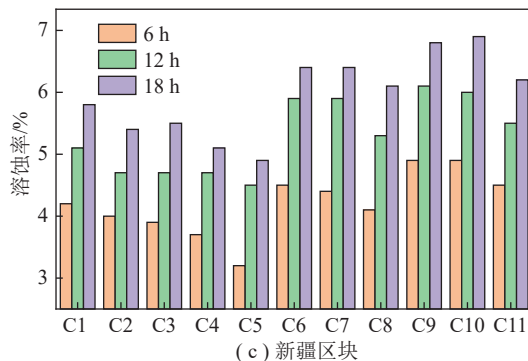
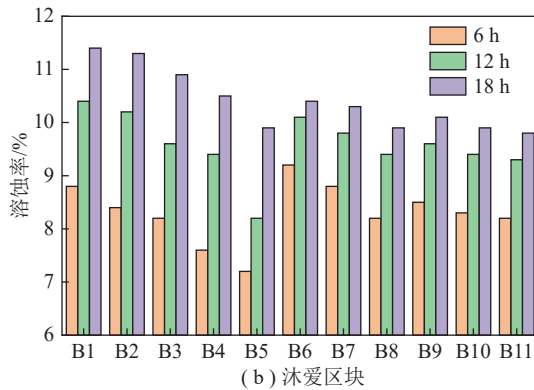
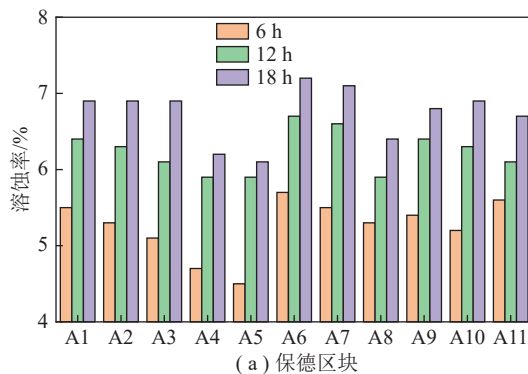


图 6 3 个区块酸化氧化剂配方在不同时间下的溶蚀率

Fig.6 Corrosion rate of acidification oxidant formula in three block at different time

(3) 新疆区块。新疆区块酸化氧化剂配方溶蚀结果如图6(c)所示。C10方案表现出较好的溶蚀效果,在6、12、18 h溶蚀率分别达到4.9%、6.0%、6.9%。最终确定新疆区块的最佳混合酸化氧化剂配方为12% HCl +1% CH_3COOH +1% HF +3% H_2O_2 。

对比保德区块、沐爱区块和新疆区块的最优配方,发现对于高阶煤的沐爱区块,最优酸化氧化剂体系中 HF 质量分数相对较高,而对于中低阶煤的保德区块和新疆区块,最优酸化氧化剂体系中 HCl 质量分数相对较高。另外,新疆区块的煤阶低于保德区块的煤阶,新疆区块酸化氧化剂体系中 HCl 质量分数也高于保德区块酸化氧化剂体系中 HCl 质量分数。由此可以初步得出结论:煤阶越高,最优酸化氧化剂体系中 HF 质量分数越高。

3 煤心酸化氧化剂作用效果评价

通过酸化氧化剂对煤粉的溶蚀效果,确定匹配不同区块的酸化氧化剂配方。采用区块对应的酸化氧化剂配方对现场取得的煤心进行处理,通过对比作用前后孔隙度、渗透率和润湿性变化,评价酸化氧化剂对煤储层的影响。

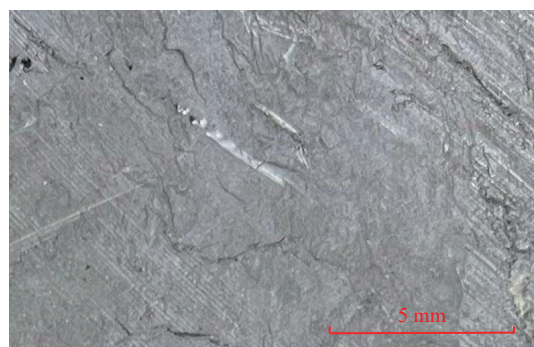
根据酸化氧化剂体系优选中所确定的适用于不同区块煤样的最佳混合酸化氧化剂配方,对各区块取得的煤心进行应用。实验所用煤样来自于保德、沐爱、新疆3个煤层气生产区块。配制各区对应的酸化氧化剂体系,将各区块煤心分别放入烧杯,倒入对应的混合酸化氧化剂,控制酸化氧化剂可以浸没整个煤心,将含有煤心和混合酸化氧化剂的烧杯放置于恒温水浴锅中进行反应,控制水浴锅温度为煤心对应的区块储层温度,恒温反应18 h。

3.1 煤心酸化氧化实验前后裂缝特征评价

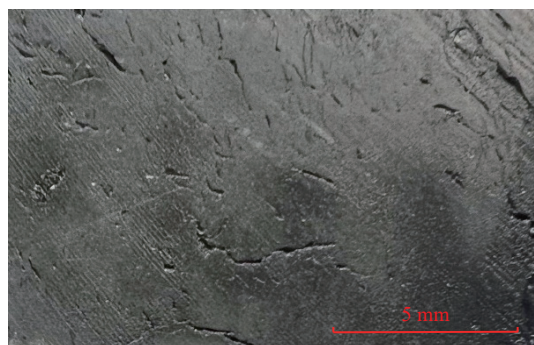
观察浸泡前后的煤样可以发现,经混合酸化氧化剂浸泡后的煤样外观变化明显,3个区块煤样的表面裂缝均有增加,煤心切割面纹理变得更为粗糙,部分煤样因溶蚀作用结构松散,边缘部位破碎脱落。截取沐爱区块煤心一段,将表面磨平,观察经酸化氧化共同作用的煤样表面裂缝变化特征,如图7所示,经酸化氧化处理后的沐爱区块煤样,表面裂缝增多,原有裂缝明显加宽、加深。

3.2 煤心酸化氧化剂作用前后渗透率评价

渗透率是表征煤岩储层渗流能力的重要参数,我国煤层气藏大多为低渗储层,不利于煤层气开发。本研究旨在通过酸化氧化作用改善储层煤岩条件,达到增大储层连通性、提高煤层气的目的,对煤心渗透率



(a) 酸化氧化作用前煤样表面



(b) 酸化氧化作用后煤样表面

图7 酸化氧化作用前后沐爱区块煤样表面裂缝变化特征

Fig.7 Surface changes of coal samples in Muai block before and after acidification and oxidation

的测定可以确定各区块储层的渗流特征,以及酸化氧化对煤心渗流能力的改善效果。

3个区块酸化氧化作用前后的渗透率都采用PDP-200渗透率测试仪进行测试,测定结果如图8所示。结果表明:①酸化氧化剂溶蚀了煤心的无机矿物及部分有机质,增大了煤心孔隙连通性,提升了煤心渗透率。②酸化氧化对3个区块煤样的渗透率改善效果,从改善后渗透率的绝对值来看由大到小依次是:保德区块、新疆区块、沐爱区块,但是从处理后渗透率的增长倍数来看保德区块改善效果最好,沐爱区块和新疆区块的改善效果相当。由此可以得出:酸化氧化效果作用于中低煤阶煤储层,增渗效果更明显。

3.3 煤心酸化氧化剂作用前后孔隙度评价

3个区块酸化氧化作用前后的孔隙度都采用QKY-2孔隙度测试仪进行测试,测定结果如图9所示。结果表明:①新疆区块煤样的孔隙度最大,沐爱区块次之,保德区块孔隙度与沐爱区块相近;②酸化氧化剂浸泡孔隙度提升效果,从改善后孔隙度的绝对值来看由大到小依次是新疆区块、保德区块、沐爱区块,但是从处理后孔隙度的增长倍数来看由大到小依次是保德区块、新疆区块、沐爱区块。由此可以得出:从酸化氧化的扩孔效果来看,中低煤阶煤储层最为明显,高煤阶煤储层最不明显。

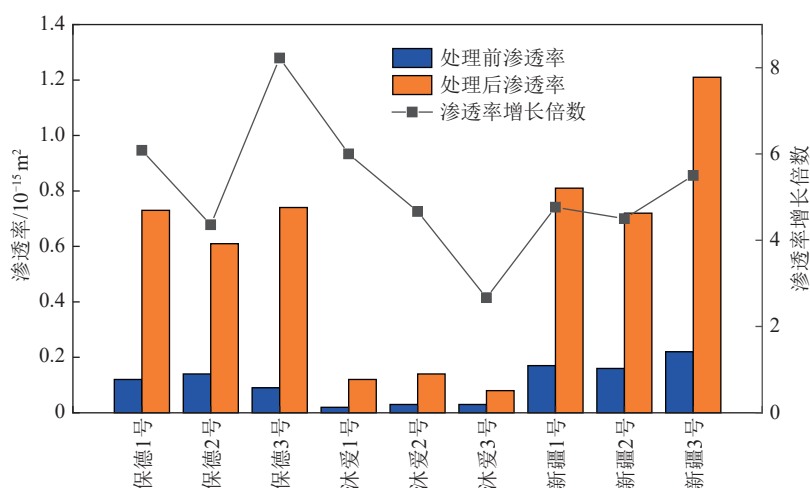


图8 煤心酸化氧化剂浸泡前后渗透率变化

Fig.8 Permeability of coal cores before and after soaking with acidizing oxidant

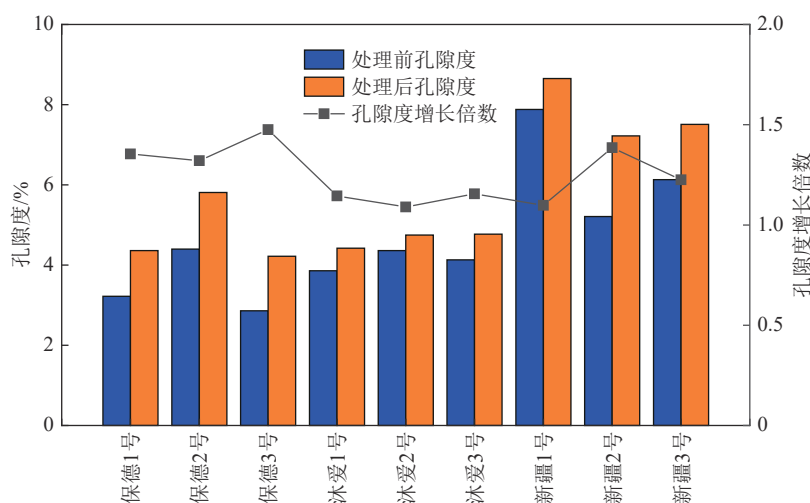


图9 煤心酸化氧化剂浸泡前后孔隙度变化

Fig.9 Porosity of coal cores before and after soaking with acidified oxidant

3.4 煤心酸化氧化剂作用前后润湿性评价

煤普遍表现为亲水性^[29-30],而煤层气的开发方式一般为排水降压开采,开采具有气驱水的过程,煤的水湿性致使煤层孔隙排水过程的毛管压力与气驱方向相反,不利于煤层气的开采^[31]。酸化氧化剂在改变储层连通性的同时,对煤岩表面的润湿性有一定影响。

以沐爱区块煤心为例,开展了煤心仅酸化、仅氧化和酸化氧化共同作用3种情况下的润湿性前后的对比评价,酸化氧化剂采用优化后的沐爱区块酸化氧化剂体系,即酸化剂采用8% HCl +2% CH_3COOH +4% HF ,氧化剂采用3% H_2O_2 。

沐爱区块煤心仅酸化、仅氧化和酸化氧化共同作用3种情况下的润湿角变化测定结果如图10所示和表6所示。

对于仅酸化的情况,酸化前测定的煤样润湿角平

均为 45.5° ,表现为亲水性;经酸化处理后的煤样润湿角平均为 31.3° ,平均减小 14.2° ,表现为更强的亲水性。对于仅氧化的情况,氧化前测定的煤样润湿角平均为 40.2° ;经氧化处理后的煤样润湿角平均为 62° ,平均增大 21.8° ,其亲水性减弱。对于酸化氧化共同作用的情况,酸化氧化前测定的煤样润湿角平均为 42.6° ;经酸化氧化处理后的煤样润湿角平均为 61.45° ,平均增大 18.8° ,其亲水性减弱。

经酸化氧化共同作用,煤样的接触角增大,煤岩的水湿性减弱,降低了孔隙内气体流动阻力,有助于煤层气产出。

4 酸化氧化作用下的煤层气井增产效果预测

通过上述煤粉酸液溶蚀前置实验、煤粉酸液溶蚀实验、氧化剂优选实验、酸化氧化剂体系优选实验、以及煤心酸化氧化剂作用前后渗透率、孔隙度和润湿

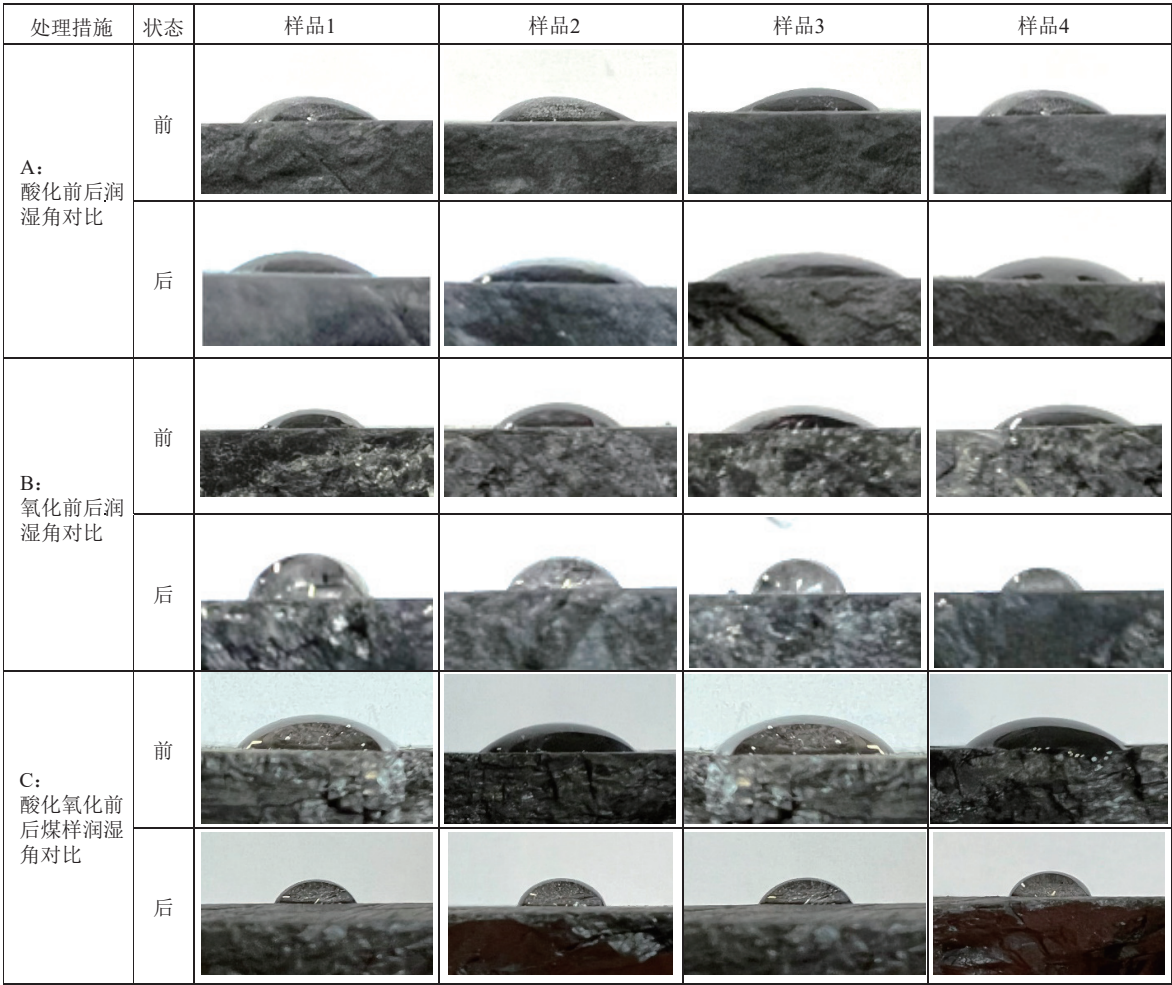


图 10 沐爱区块煤心仅酸化、仅氧化和酸化氧化共同作用 3 种情况下的润湿角变化

Fig.10 Wetting angle changes of coal cores in Mu'ai block before and after acidification, oxidation, and combination of acidification and oxidation

表 6 沐爱区块煤心仅酸化、仅氧化和酸化氧化共同作用 3 种情况下的润湿角变化

Table 6 Change of wetting angle of coal sample before and after acidification and oxidation

方式	序号	润湿接触角/(°)	
		作用前	作用后
仅酸化作用	A1	47.2	32.5
	A2	46.7	34.9
	A3	44.8	26.3
	A4	43.2	31.6
仅氧化作用	B1	41.0	69.3
	B2	44.9	61.5
	B3	34.8	62.2
	B4	40.2	55.1
酸化氧化共同作用	C1	45.2	58.5
	C2	43.1	64.2
	C3	42.8	55.1
	C4	39.4	68.0

性对比实验, 优选出了适用于保德、沐爱、新疆区块煤储层的酸化氧化试剂体系, 评价了作用后的渗透率、孔隙度和润湿性改善效果, 为煤层气井酸化氧化增产效果预测提供参数依据。

4.1 沐爱区块 YSL209 井区数值模型建立

根据沐爱 YSL209 井区地质模型, 在 CMG 数值模拟软件中建立沐爱 YSL209 井区的数值模型, 该井区控制面积 0.256 km², 井组控制储量为 4.166×10⁷ m³, 井组内共有 5 口生产井以梅花井网均匀分布, 平均单井控制储量为 8.332×10⁶ m³, 原始地层压力分布如图 11(a) 所示。在该井组数值模型建立之前, 该井组 5 口井累计产气量为 2.326×10⁶ m³, 通过前期地质认识和生产数据历史拟合, 确定其他模型储层物性参数见表 7。未酸化氧化方案和酸化氧化方案生产 10 a 后的压力分布分别如图 11(b)、(c) 所示。

4.2 酸化氧化剂作用后的煤层气生产动态预测

通过提高该区块五口井的压裂裂缝所在的网格的渗透率和孔隙度, 模拟评价酸化氧化对煤层气的增

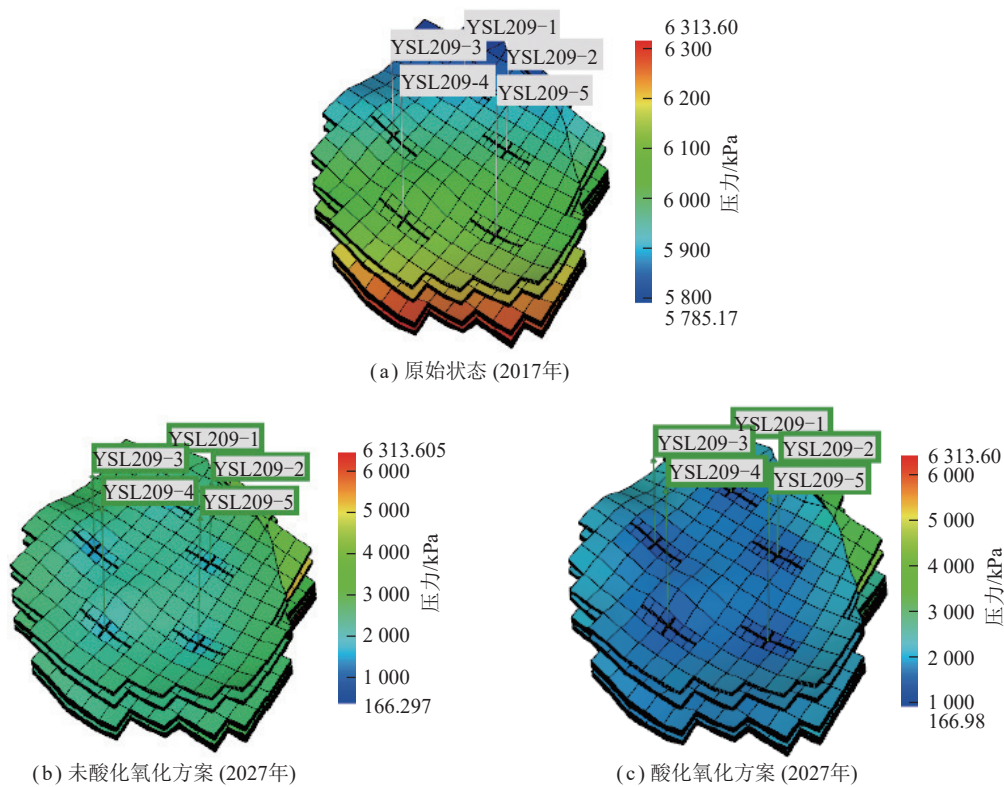


图 11 沐爱 YSL209 区块不同方案压力分布

Fig.11 Pressure distribution diagram of different schemes in Mu'ai YSL209 block

表 7 模型储层物性参数

Table 7 Formation properties of the model

参数	数值
初始储层压力/MPa	5.2 ~ 6.3
煤层厚度/m	8.00 ~ 11.58
含气量/(m ³ · t ⁻¹)	7.8 ~ 11.3
煤密度/(t · m ⁻³)	1.3 ~ 1.6
渗透率/10 ⁻¹⁵ m ²	0.03
孔隙度/%	0 ~ 5
含水饱和度/%	1
临界解吸压力/MPa	5.48 ~ 6.24

产效果,如图 12 所示。根据前述实验可知,沐爱区块 3 块煤心经酸化压裂后渗透率平均提高了 3.5 倍,孔隙度平均增加了 0.005。因此将压裂区储层渗透率较原始渗透率提高 3.5 倍、孔隙度增加 0.005,以模拟酸化氧化作用后的增产效果。

通过改变压裂区孔渗参数,模拟酸化氧化剂作用于煤层气井近井区域的提采效果。优化后的模型采速较快,波及范围更广,区块煤层气储量动用量大,同时地层压力下降较快,近井区域压力下降明显。

该区块井的生产方案为降压生产,即通过控制井底流压下降速度进行生产。该区块井从 2017 年开始生产,采用同一套井底流压下降速度,对不进行酸化

氧化和酸化氧化两套方案的生产动态进行预测,预测时限为生产至 2027 年,根据该区块前期研究成果确定区块井的废弃压力为 1.3 MPa,预测结果如图 13 所示。

数值模拟预测结果显示,未进行酸化氧化的方案,日产气量较为平稳,在 2027 年,地层压力降至 2.31 MPa,此时区块的为 44.92%。改变储层参数的酸化氧化方案,产气量大幅提升,在 2027 年,地层压力低至 1.31 MPa,即将达到废弃压力 1.3 MPa,此时该区块的达到了 64.64%,与同一时间未进行酸化氧化方案的采出程度相比增加 19.72%,提采效果显著。

继续模拟未进行酸化氧化方案的生产状况,储层压力达废弃压力时及地层压力情况至 2035 年,原储层模型地层压力将降至 1.3 MPa,达到储层废弃压力,此时的为 63.67%。模拟结果显示未进行酸化氧化的方案 2035 年 (18 a) 达废弃压力,而进行酸化氧化的方案 2027 年 (10 a) 达废弃压力,最终相差 0.97%,酸化氧化措施节省了 8 a 时间达到最终,优化效果良好。

当然,酸化氧化的作用不仅增加煤储层孔隙度和渗透率,而且还改善煤储层的渗流环境,即降低了煤储层的水润湿性,可使气水相渗曲线的共渗点左移,水相临界流动饱和度降低,更加有利于煤层气的产出。关于酸化氧化后气水相渗曲线变化的研究将是进一步的研究方向。

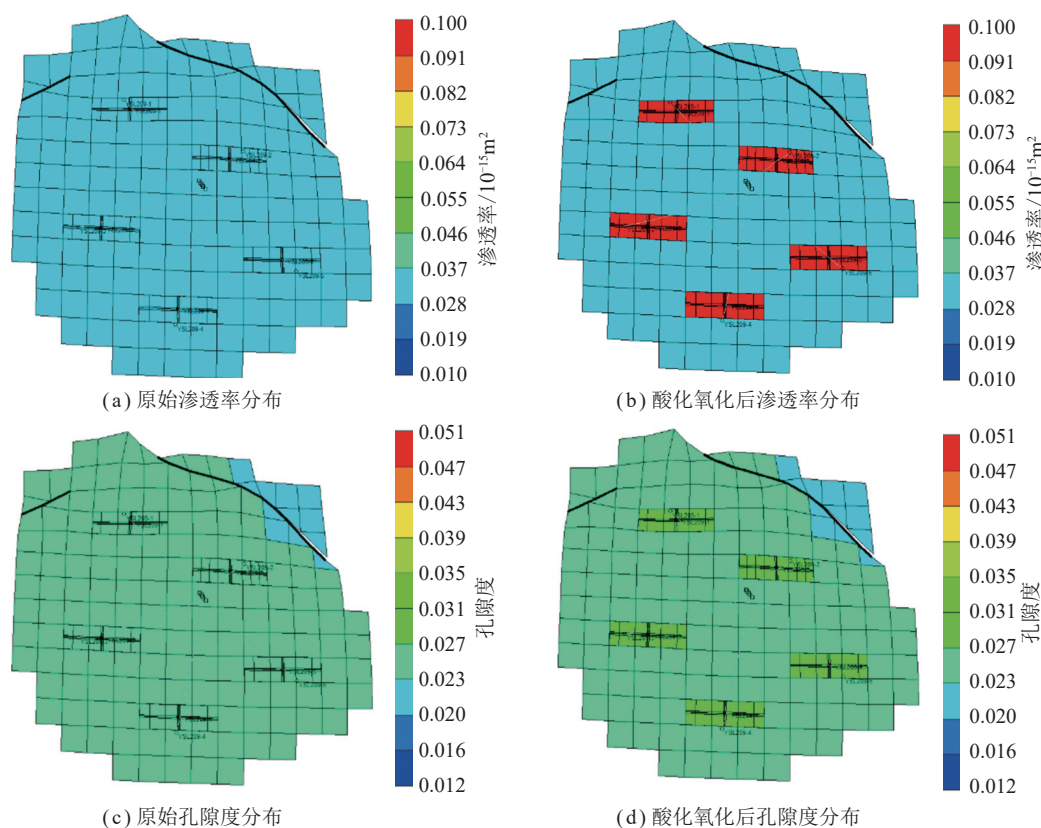


图 12 酸化氧化前后煤储层顶面渗透率和孔隙度分布

Fig.12 Permeability and porosity distribution of top layer before and after acidification and oxidation

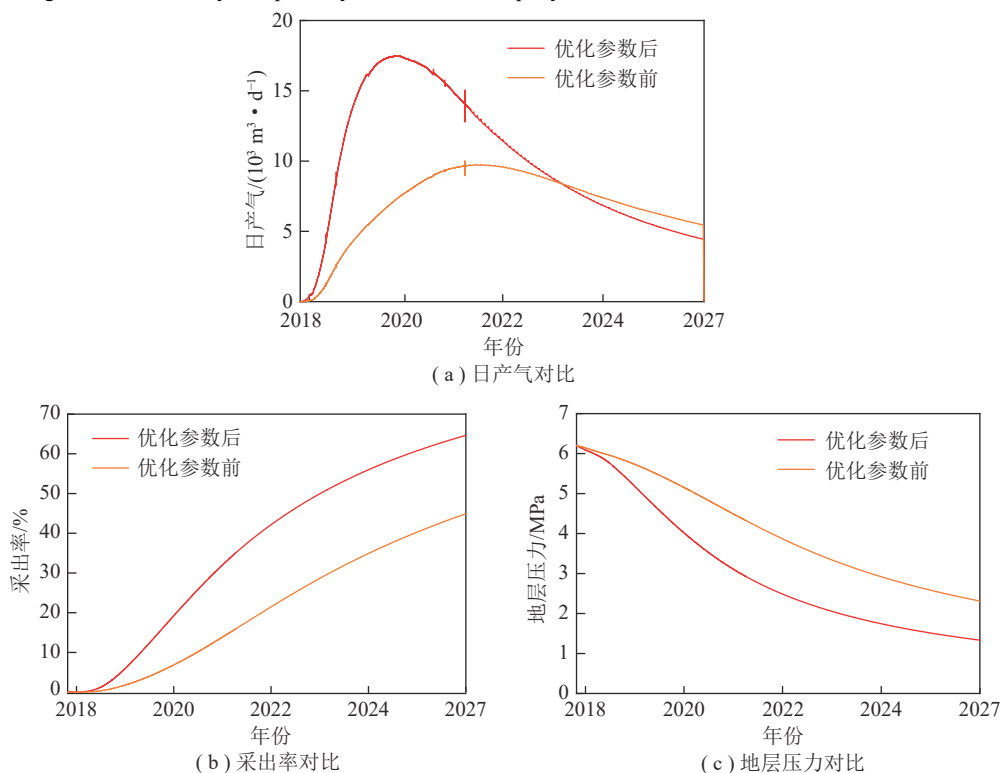


图 13 未酸化氧化和酸化氧化 2 种方案生产动态预测结果对比 (2027 年)

Fig.13 Comparison of production dynamic prediction results between unacidified oxidation and acidified oxidation schemes (2027)

5 结 论

(1) 保德区块混合酸化氧化剂配方为 10%HCl+

2%CH₃COOH+2%HF+3%H₂O₂, 沐爱区块的最佳混合酸化氧化剂配方为 8%HCl+ 2%CH₃COOH+ 4%HF+

3% H_2O_2 , 新疆区块的最佳混合酸化氧化剂配方为 12% HCl +1% CH_3COOH +1% HF +3% H_2O_2 ; 煤阶越高, 最优酸化氧化剂体系中 HF 含量越高。

(2) 低阶煤的酸化氧化效果优于高阶煤, 孔渗较大的中低阶煤(保德、新疆)经酸化氧化作用后, 整体孔渗增大明显; 孔渗小的高阶煤(沐爱)酸化氧化作用效果较弱。

(3) 酸化氧化作用后, 煤样润湿性发生改变, 酸化作用会增大煤的亲水性, 而氧化作用减小煤的亲水性, 经酸化氧化共同作用过的煤样亲水性减弱。

(4) 沐爱区块数值模拟表明: 酸化氧化方案生产 10 a 达到废弃条件时达到了 64.64%, 与同一时间未进行酸化氧化方案的采出程度相比增加 19.72%, 增产效果显著; 与未进行酸化氧化方案生产 18 a 达到废弃条件时相比增加 0.97%, 但酸化氧化措施节省了 8 a 生产时间达到最终, 大大降低了矿场运营成本。

参考文献(References):

- [1] 戴金星, 秦胜飞, 胡国艺, 等. 新中国天然气勘探开发 70 年来的重大进展[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(6): 1037–1046.
DAI Jinxing, QIN Shengfei, HU Guoyi, et al. Major progress in the natural gas exploration and development in the past seven decades in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(6): 1037–1046.
- [2] 贾承造, 庞雄奇, 姜福杰. 中国油气资源研究现状与发展方向[J]. 石油科学通报, 2016, 1(1): 2–23.
JIA Chengzao, PANG Xiongqi, JIANG Fujie. Research status and development directions of hydrocarbon resources in China[J]. Petroleum Science Bulletin, 2016, 1(1): 2–23.
- [3] 郭旭升, 胡宗全, 李双建, 等. 深层—超深层天然气勘探研究进展与展望[J]. 石油科学通报, 2023, 8(4): 461–474.
GUO Xusheng, HU Zongquan, LI Shuangjian, et al. Progress and prospect of natural gas exploration and research in deep and ultra-deep strata[J]. Petroleum Science Bulletin, 2023, 8(4): 461–474.
- [4] 曾泉树, 汪志明. 鄂尔多斯盆地东缘煤岩渗透率的应力和温度敏感特征[J]. 石油科学通报, 2020, 5(4): 512–519.
ZENG Quanshu, WANG Zhiming. Stress and temperature sensitivity of coal permeability in the Eastern Ordos Basin[J]. Petroleum Science Bulletin, 2020, 5(4): 512–519.
- [5] SHI J, WANG S, WANG K, et al. An accurate method for permeability evaluation of undersaturated coalbed methane reservoirs using early dewatering data[J]. International Journal of Coal Geology, 2019, 202: 147–160.
- [6] 石军太, 吴嘉仪, 房烨欣, 等. 考虑煤粉堵塞影响的煤储层渗透率模型及其应用[J]. 天然气工业, 2020, 40(6): 78–89.
SHI Juntao, WU Jiayi, FANG Yexin, et al. A new coal reservoir permeability model considering the influence of pulverized coal blockage and its application[J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(6): 78–89.
- [7] 石军太, 李相方, 徐兵祥, 等. 煤层气解吸扩散渗流模型研究进展[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43(12): 1548–1557.
SHI Juntao, LI Xiangfang, XU Bingxiang, et al. Review on desorption-diffusion-flow model of coal-bed methane[J]. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica), 2013, 43(12): 1548–1557.
- [8] 刘炎杰. 低渗透煤储层酸化改造实验研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2016.
LIU Yanjie. Experiment research on acidification reconstruction for low permeability coal reservoir[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2016.
- [9] 李瑞, 王坤, 王于健. 提高煤岩渗透性的酸化处理室内研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(5): 913–917.
LI Rui, WANG Kun, WANG Yujian. Indoor study on acidification for enhancing the permeability of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(5): 913–917.
- [10] LUC G T, KAREN M S. A study into the effect of cleat demineralisation by hydrochloric acid on the permeability of coal[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 36(A): 931–942.
- [11] 林骏. 酸化下煤的甲烷吸附特性及变形模型研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
LIN Jun. Study on gas adsorption characteristics and deformation model of coal under acidification[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [12] 赵博, 文光才, 孙海涛, 等. 煤岩渗透率对酸化作用响应规律的试验研究[J]. 煤炭学报, 2017, 42(8): 2019–2025.
ZHAO Bo, WEN Guangcai, SUN Haitao, et al. Experimental study on response law of permeability of coal to acidification[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(8): 2019–2025.
- [13] 杨松, 池圣平, 秦勇, 等. 鄂尔多斯盆地延川南区块煤储层酸化改造实验研究[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(5): 761–766.
YANG Song, CHI Shengping, QIN Yong, et al. Experimental study on acidization alteration of coal reservoir in the southern Yanchuan, Ordos Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(5): 761–766.
- [14] 游艺. 煤层气储层酸化技术研究[D]. 武汉: 长江大学, 2013.
YOU Yi. Research on the coalbed methane reservoir acidification [D]. Wuhan: Yangtze University, 2013.
- [15] 倪小明, 李全中, 王延斌, 等. 多组分酸对不同煤阶煤储层化学增透实验研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(S2): 436–440.
NI Xiaoming, LI Quanzhong, WANG Yanbin, et al. Experimental study on chemical permeability improvement of different rank coal reservoirs using multi-component acid[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(S2): 436–440.
- [16] 李全中. 多组分酸对不同煤阶煤增透机理研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2014.
LI Quanzhong. Study on the mechanism of multi-component acid increasing permeability of different rank coals[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2014.
- [17] 沈钟. 固体表面改性及其应用——第 1 讲: 固体表面改性基础知识[J]. 化工进展, 1993(2): 41–47.
SHEN Zhong. Surface modification of solid and its applications (I) Fundamental knowledge of surface modification of solid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1993(2): 41–47.
- [18] 刘五车, 李贺, 鲁义, 等. 低透煤层化学改性增透技术研究现状及展望[J]. 能源与环保, 2022, 44(1): 207–214.

- LIU Wuche, LI He, LU Yi, et al. Research status and prospect of chemical modification and permeability enhancement technology for low permeability coal seam[J]. *China Energy and Environmental Protection*, 2022, 44(1): 207–214.
- [19] 康毅力, 涂莹谦, 游利军, 等. 改善煤岩储层渗流能力的氧化液处理实验研究[J]. *天然气工业*, 2018, 38(9): 61–69.
- KANG Yili, TU Yingqian, YOU Lijun, et al. An experimental study on oxidizer treatment used to improve the seepage capacity of coal reservoirs[J]. *Natural Gas Industry*, 2018, 38(9): 61–69.
- [20] JING Z, BALUCAN R D, UNDERSCHULTZ J R, et al. Chemical stimulation for enhancing coal seam permeability: Laboratory study into permeability variation and coal structure examination[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 219: 103375.
- [21] 郭红玉, 苏现波, 陈俊辉, 等. 二氧化氯对煤储层的化学增透实验研究[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(4): 633–636.
- GUO Hongyu, SU Xianbo, CHEN Junhui, et al. Experimental study on chemical permeability improvement of coal reservoir using chlorine dioxide[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(4): 633–636.
- [22] 宋金星. 煤储层表面改性增产机理及技术研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2016.
- SONG Jinxing. Mechanism and technology research of coal reservoir surface modification and stimulation[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2016.
- [23] JING Z, MAHONEY S O, RODRIGUES S, et al. A preliminary study of oxidant stimulation for enhancing coal seam permeability: Effects of sodium hypochlorite oxidation on subbituminous and bituminous Australian coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 200: 36–44.
- [24] 杨秀春, 徐凤银, 王虹雅, 等. 鄂尔多斯盆地东缘煤层气勘探开发历程与启示[J]. *煤田地质与勘探*, 2022, 50(3): 30–41.
- YANG Xiuchun, XU Fengyin, WANG Hongya, et al. Exploration and development process of coalbed methane in eastern margin of Ordos Basin and its enlightenment[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2022, 50(3): 30–41.
- [25] 梁兴, 单长安, 李兆丰, 等. 山地煤层气勘探创新实践及有效开采关键技术——以四川盆地南部筠连煤层气田为例[J]. *天然气工业*, 2022, 42(6): 107–129.
- LIANG Xing, SHAN Chang'an, LI Zhao Feng, et al. Exploration innovation practice and effective exploitation key technology of mountain coalbed methane—Taking the Junlian coalbed methane field in southern Sichuan Basin as an example[J]. *Natural Gas Industry*, 2022, 42(6): 107–129.
- [26] 蔚远江, 汪永华, 杨起, 等. 准噶尔盆地低煤阶煤储集层吸附特征及煤层气开发潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2008, 35(4): 410–416.
- YU Yuanjiang, WANG Yonghua, YANG Qi, et al. Adsorption characteristics of low-rank coal reservoirs and coalbed methane development potential, Junggar Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2008, 35(4): 410–416.
- [27] 崔超. 宏观煤岩类型的测井识别与量化评价[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
- CUI Chao. Logging identification and quantitative evaluation of Coal macrolithotypes: A case of Zhengzhuang field[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2021.
- [28] 王政华, 康天合. 基于煤的孔隙特性与润湿性的煤层注水压力的确定[J]. *煤炭技术*, 2012, 31(10): 60–62.
- WANG Zhenghua, KANG Tianhe. Determination of coal seam affusion pressure based on pore characteristic and wettability[J]. *Coal Technology*, 2012, 31(10): 60–62.
- [29] 李相方, 蒲云超, 孙长宇, 等. 煤层气与页岩气吸附/解吸的理论再认识[J]. *石油学报*, 2014, 35(6): 1113–1129.
- LI Xiangfang, PU Yunchao, SUN Changyu, et al. Recognition of absorption/desorption theory in coalbed methane reservoir and shale gas reservoir[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(6): 1113–1129.
- [30] 李相方, 石军太, 杜希瑶, 等. 煤层气藏开发降压解吸气运移机理[J]. *石油勘探与开发*, 2012, 39(2): 203–213.
- LI Xiangfang, SHI Juntao, DU Xiyao, et al. Transport mechanism of desorbed gas in coalbed methane reservoirs[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(2): 203–213.
- [31] 马东. 煤层渗透率变化规律和气润湿反转方法提高煤层气产量研究[D]. 武汉: 长江大学, 2013.
- MA Dong. Research of permeability changes in coal and gas wetting reversal method to enhance coalbed methane production[D]. Wuhan: Yangtze University, 2013.