

注 CO₂ 对不同煤阶煤储层渗透率变化的影响

郭慧, 王延斌, 张崇崇, 陈叶, 陶传奇

中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

摘要 研究 CO₂ 注入煤层后与煤中不同矿物发生反应引起的渗透率变化规律, 能够为提高煤储层导流能力提供实验支撑。通过对中、高煤阶煤样(屯兰矿、寺河矿)进行氮气吸附实验、矿物成分及渗透率的测试, 探讨了注 CO₂ 后, 煤中不同矿物与其反应的渗透率变化规律以及渗透率改善效果; 基于对初始渗透率、反应时间、改善后渗透率的非线性回归分析, 建立渗透率变化模型。研究表明: 注入 CO₂ 后, 由于发生 CO₂-水-岩石相互作用, 中、高煤阶煤渗透率均随注气时间增加呈现出先增大后减小的规律, 寺河矿煤样先达到渗透率最大值, 屯兰矿较滞后, 寺河矿煤样渗透率改善效果比屯兰矿好。煤层中注入 CO₂ 对初始渗透率过大或过小的煤层都不利于渗透率改善, 只有渗透率在 $0.2 \times 10^{-3} \sim 0.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的中等渗透率范围内, 改善效果较好, 渗透率变化模型经实验数据验证较可靠。

关键词 煤层气; 不同煤阶; 渗透率; 矿物; 注 CO₂

煤储层导流能力是影响煤层气产出量大小的重要因素之一。利用煤对 CO₂ 的吸附能力高于甲烷的特点, 可将吸附在煤层中的甲烷置换出来^[1-3], 在深煤层注入 CO₂ 不仅可以降低 CO₂ 排放量, 还可以提高煤层气采收率^[4-6], 具有重要的现实意义。国内外一些学者研究发现煤储层孔隙多被矿物充填, 孔隙、裂隙之间连通性较差^[7-9], 影响煤储层渗透率。在煤层注 CO₂ 气体后, 会引起煤的基质膨胀, 并与煤中矿物发生溶解/沉淀, 改变煤储层的导流能力^[10]。因此研究 CO₂ 注入煤层后渗透率的变化规律对煤层气的开采具有重要的指导意义。沁水盆地南部无烟煤地区通过注入 CO₂ 提高煤层气采收率已达到一定效果^[11,12], 所以沁水盆地煤层为研究对象具有实践意义。一些学者通过对煤样注入不同条件下的 CO₂ 进行室内实验研究, 发现煤样渗透率均有不同程度的增加^[13,14], 但针对煤层中 CO₂-水-岩石相互作用以及对中、高煤阶煤样注入 CO₂ 后渗透率长期变化规律研究甚少。为了探究中、高煤阶煤注入 CO₂ 后的渗透率变化规律, 本研究对屯兰、寺河煤样酸化前后渗透率进行测试, 得出其变化规律, 以期为中、高煤阶煤层气开发提供技术支持。

1 实验样品及方法

本次实验大块煤样采自山西晋城寺河煤矿井下的下二叠统山西组 3 号煤层以及太原屯兰煤矿下二叠统山西组 3 号

煤层。每一个矿区的煤样钻取 4 个圆柱状煤芯, 实验室中按 $\phi 25 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 圆柱进行加工, 编号分别为 SH1~SH4、TL1~TL4。煤样的煤质分析结果和矿物成分分析结果分别见表 1 和表 2, 寺河煤样为无烟煤, 屯兰煤样为焦煤, 主要矿物成分均为黏土矿物, 寺河煤样中碳酸盐矿物含量较高。根据低温液氮实验, 屯兰、寺河煤样均以小孔、中孔为主(表 3), 屯兰

表 1 煤样煤质分析结果

Table 1 Coal quality analysis

煤样号	空气干燥基 水分/%	空气干燥基 灰分/%	空气干燥基 挥发分/%	镜质体最大 反射率/%
屯兰	5.71	13.12	11.97	1.59
寺河	1.76	14.74	5.63	3.07

表 2 煤样矿物成分分析测试结果

Table 2 Mineral compositions of coal

样品来源	矿物成分含量/%								
	方解石	钾长石	白云石	石英	高岭石	绿泥石	蒙脱石	伊利石	赤铁矿
屯兰	4	4	0	2	72	0	0	13	5
寺河	5	1	7	9	3	13	35	27	0

注: 屯兰煤矿煤样测试中含有伊利石/蒙脱石混层、绿泥石/蒙脱石混层矿物, 均换算为单一矿物。

收稿日期: 2015-09-09; 修回日期: 2015-10-15

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05042-03, 2011ZX05034-05)

作者简介: 郭慧, 博士研究生, 研究方向为煤层气地质, 电子信箱: guohui117@126.com; 王延斌(通信作者), 教授, 研究方向为煤层气地质, 电子信箱:

wyb_CUMTB@163.com

引用格式: 郭慧, 王延斌, 张崇崇, 等. 注 CO₂ 对不同煤阶煤储层渗透率变化的影响[J]. 科技导报, 2016, 34(7): 129-133; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.07.013

表3 煤样孔隙结构低温液氮吸附测试结果

Table 3 Low-temperature nitrogen adsorption of pore structure

煤样	中值孔径 (nm)	BJH孔体积(cm^3/g)			BET比表面积(m^2/g)		
		微孔(<10nm)	小孔(10~1000 nm)	中孔(100~1000 nm)	微孔(<10 nm)	小孔(10~100 nm)	中孔(100~1000 nm)
屯兰	144.93	0.00022	0.00131	0.00087	0.2443	0.1739	0.0253
寺河	66.69	0.00093	0.00474	0.00182	0.9301	0.6266	0.0417

煤样中小孔、中孔孔隙体积分数分别为54%、36%,BJH总孔体积为 $0.00228 \text{ cm}^3/\text{g}$,BET比表面积为 $0.6596 \text{ m}^2/\text{g}$;寺河煤样中小孔、中孔孔隙体积分数分别为63%、24%,BJH总孔体积为 $0.00750 \text{ cm}^3/\text{g}$,BET比表面积为 $3.4601 \text{ m}^2/\text{g}$,寺河煤样比屯兰煤样孔隙发育好。

酸化后煤样渗透率变化规律主要通过以下实验:取沁水盆地南部柿庄北区块SX-001井矿井水($\text{pH}=8.3$),在矿井水中加入足量的干冰,配制成 CO_2 饱和水溶液($\text{pH}=6.3$),将2个矿区煤柱样分别与饱和酸溶液充分反应。采用AP-608型覆压孔渗仪测试不同反应时间柱样的孔隙度和渗透率,得出渗透率随反应时间的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 中煤阶煤和高煤阶煤渗透率随时间变化规律

由于可溶性矿物溶解、新矿物沉淀以及黏土矿物遇水膨胀等作用导致煤体的物性不断变化,其中方解石、白云石与 CO_2 水溶液发生溶解反应,对渗透率产生正效应,其含量对物性变化起决定性作用;绿泥石与 CO_2 水溶液反应形成高岭石沉淀,蒙脱石、伊利石遇水膨胀,膨胀之后产生的侧链脱落,阻塞孔喉,均对渗透率产生负效应;钾长石与 CO_2 水溶液反应产生高岭石沉淀,同时部分溶解,对渗透率产生正、负效应。

基于以上化学反应机理,煤岩渗透率随时间变化表现出先增加后减小的趋势。由图1对屯兰、寺河煤样渗透率进行

拟合计算可知,屯兰矿煤样经酸化处理后,渗透率最大值平均为 $0.31 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,时间为8.75个月;寺河矿煤样渗透率最大值平均为 $5.63 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,时间为7.16个月。由此看出,寺河矿煤样经酸化处理后先达到渗透率的最大值,屯兰矿煤样较滞后。由于煤岩的非均质性以及不同地区煤岩成熟度不同,导致同一地区煤样的初始渗透率不同,屯兰矿煤样的初始渗透率比寺河矿煤样总体偏低。屯兰、寺河矿煤样在酸化处理后渗透率最大值不同以及出现时间点不同,这是由于不同煤样的初始渗透率、矿物成分和孔隙特征不同导致的。

酸化处理初期,碳酸盐矿物与酸溶液反应较活跃,黏土矿物遇水迅速膨胀,但由于矿井水矿化度为 2.1 g/L ,可抑制其膨胀^[15],使正效应占主导地位,导致渗透率增加。屯兰煤样可发生溶解反应的矿物质占全岩矿物含量的4%,而寺河煤样可达到12%,所以寺河煤样中碳酸盐矿物的溶解反应更剧烈,起到连通煤体孔隙、裂隙的作用,使渗透率变化率较大。屯兰煤样中黏土矿物含量占全岩矿物含量的85%,与寺河煤样相比,含量较高,其中,伊利石占全岩矿物含量的13%,遇水膨胀,易堵塞孔隙喉道,从而降低渗透率,而高岭石在酸溶液中较稳定^[16],不发生反应变化。寺河煤样中蒙脱石占全岩矿物含量的35%,但渗透率增加率在前3个月仍然较高,可能是由于 CO_2 水溶液总是沿着渗透性好的位置流动,这样就使原来黏土矿物少的部位随水体流动而变得更少,而原来渗透性差的部分黏土矿物变得更多,更容易堵塞孔道。煤样酸化

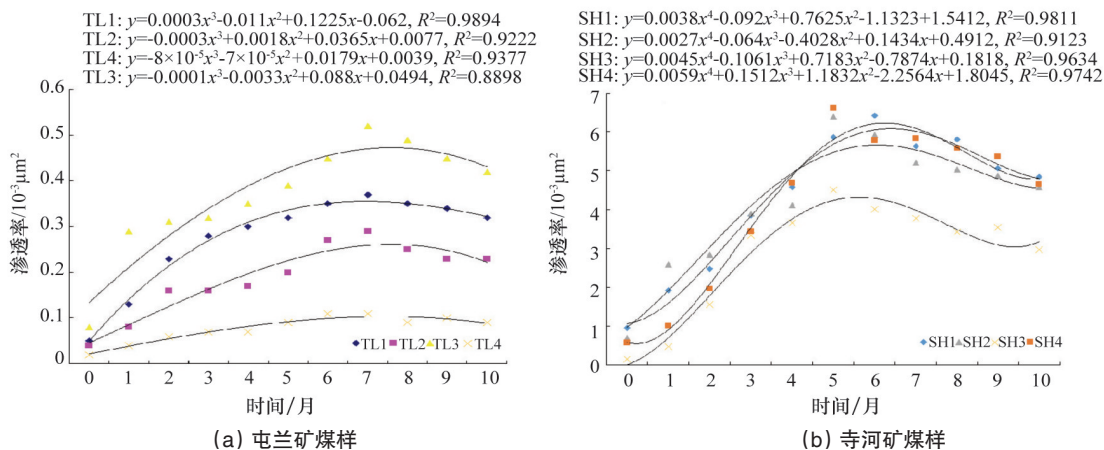


图1 屯兰、寺河煤样渗透率随时间变化规律

Fig. 1 Permeability against time of Tunlan and Sihe coals

处理达到渗透率最大值后,渗透率值呈下降趋势,但变化幅度较小,这可能是由于碳酸盐矿物反应殆尽,黏土矿物膨胀后侧链脱落以及硅酸盐矿物沉淀占反应主导地位。

2.2 中煤阶煤和高煤阶煤渗透率改善效果分析

由于屯兰、寺河矿煤样初始渗透率、矿物成分及其含量不同,导致2个地区经酸化处理后渗透率变化规律不同,所以其改善效果也不尽相同。由表4可知,初始渗透率越高,渗透率最大变化量越大,说明初始渗透率越大,酸溶液更容易与矿物质反应,矿物溶解量更大,从而扩大孔隙、疏通孔喉;最大渗透率变化率越大,则实验的最终渗透率变化率越大。渗透率最大变化量大并不能说明酸化改善效果好,所以对初始渗透率和最大渗透率变化率进行拟合,如图2所示,随着初始渗透率增大,最大渗透率变化率呈现出先增大后减小的趋势,相关关系较好($R^2=0.7188$),拟合结果说明初始渗透率过大或者过小,最大渗透率变化率都较低,只有渗透率在 $0.2 \times 10^{-3} \sim 0.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的中等渗透率范围内,最大渗透率变化率较高,酸化后改善效果较好。

表4 屯兰、寺河煤样渗透率改善效果分析

Table 4 Permeability improvement of Tunlan/Sihe coals

煤样	初始渗透率 $/10^{-3} \mu\text{m}^2$	渗透率最大变化 量/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$	最大渗透率 变化率/%	最终渗透率 变化率/%
TL1	0.18	0.32	640.00	540.00
TL2	0.04	0.25	625.00	475.00
TL3	0.23	0.44	550.00	425.00
TL4	0.02	0.09	450.00	350.00
SH1	0.95	5.48	576.84	410.52
SH2	0.60	5.70	814.29	663.33
SH3	0.15	4.36	2906.70	2040.00
SH4	0.47	6.05	1061.40	891.49

注:最大渗透率变化率 $S=(K_1-K_2) \cdot 100/K_1$, 最终渗透率变化率 $S'=(K_3-K_1) \cdot 100/K_1$, 式中 K_1, K_2, K_3 分别为初始渗透率、渗透率最大值、最终渗透率。

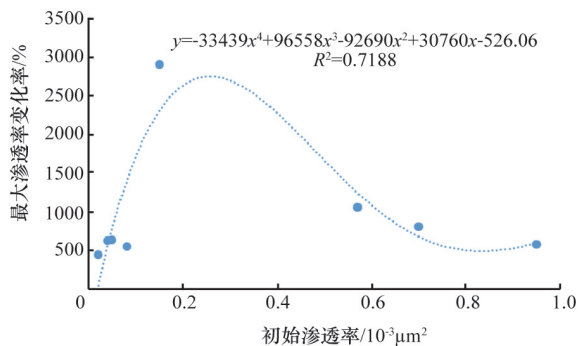


图2 初始渗透率与最大渗透率变化率相关关系

Fig. 2 Correlation between initial permeability and change rate of the highest permeability

由此看出,寺河矿和屯兰矿煤样经过 CO_2 酸溶液处理后,渗透率均有所提高,但寺河矿煤样改善效果更好。造成这种现象的原因是寺河矿煤样中易于与 CO_2 酸溶液反应的碳酸盐矿物含量较高,与酸溶液反应后,孔裂隙中充填的矿物质被溶蚀,导致渗透率增加较大;寺河矿煤样的BET比表面积较大,与酸溶液反应的接触面积较大,这也是渗透率增加较多的原因;寺河矿煤样裂隙发育,初始渗透率高,酸溶液更易与矿物质反应,酸化效果较好,屯兰煤样裂隙不发育,初始渗透率低,酸化效果不理想。

2.3 煤中矿物与 CO_2 水溶液反应后渗透率变化非线性回归模型

利用SPSS统计软件对初始渗透率、酸化后随时间变化的渗透率及酸化时间进行统计分析。根据图1得到的屯兰和寺河矿煤样渗透率随时间变化规律拟合结果,加入初始渗透率对系数的影响进行二元回归分析,得到基于初始渗透率和反应时间的渗透率规律模型。

设屯兰矿煤样酸化后渗透率为因变量 k_1 ,初始渗透率和酸化时间分别为自变量 k_0, t ,建立二元回归方程:

$$k_1=(ak_0^3+bk_0^2+ck_0+d)(ek_0^3+fk_0^2+gk_0+h)t^3+(ik_0^3+jk_0^2+lk_0+m)t+n$$

其中, $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, l, m, n$ 均为系数。

将上述参数、公式代入SPSS软件进行非线性回归分析,相关性较好,相关系数 R 为0.936($P<0.01$)。根据分析结果得到各系数值,得出:

$$k_1=(-58.126k_0^3+8.519k_0^2-0.351k_0+0.003)t^3+(1007.666k_0^3-146.214k_0^2+5.851k_0-0.054)t^2+(-4705.582k_0^3+669.84k_0^2-25.088k_0+0.22)t+0.012$$

将回归方程计算得出的预测渗透率值与实验测得的渗透率值拟合,结果如图3所示, R^2 为0.964,在一定程度上验证了模型的准确性。

同理,设寺河矿煤样酸化后渗透率为 k_2 ,初始渗透率和酸化时间分别为自变量 k'_0, t' ,建立二元回归方程:

$$k_2=(a'k_0'^4+b'k_0'^3+c'k_0'^2+d'k_0'+e')t'^4+(f'k_0'^4+g'k_0'^3+h'k_0'^2+i'k_0'+j')t'^3+(l'k_0'^4+m'k_0'^3+n'k_0'^2+o'k_0'+p')t'^2+(q'k_0'^3+r'k_0'^2+s'k_0'+u')t'+v'$$

式中, $a', b', c', d', e', f', g', h', i', j', l', m', n', o', p', q', r', s', u', v', w'$ 均为系数。

经非线性回归分析,相关系数 R 为0.972($P<0.01$)。根据分析结果得到各系数值,得出:

$$k_2=(-27.544k_0'^4+65.463k_0'^3-53.711k_0'^2+17.223k_0'-1.575)t'^4+(-1220.287k_0'^4+2887.733k_0'^3-2358.01k_0'^2+752.862k_0'-69.153)t'^3+(-8348.487k_0'^4+19818.525k_0'^3-16239.884k_0'^2+5201.788k_0'-476.606)t'^2+(3885.919k_0'^4-9281.703k_0'^3+7656.519k_0'^2-2466.734k_0'+225.918)t'+1.424$$

将回归方程计算得出的预测渗透率值与实验测得的渗透率值拟合,由图4可知, R^2 为0.945,在一定程度上验证了模型的准确性。

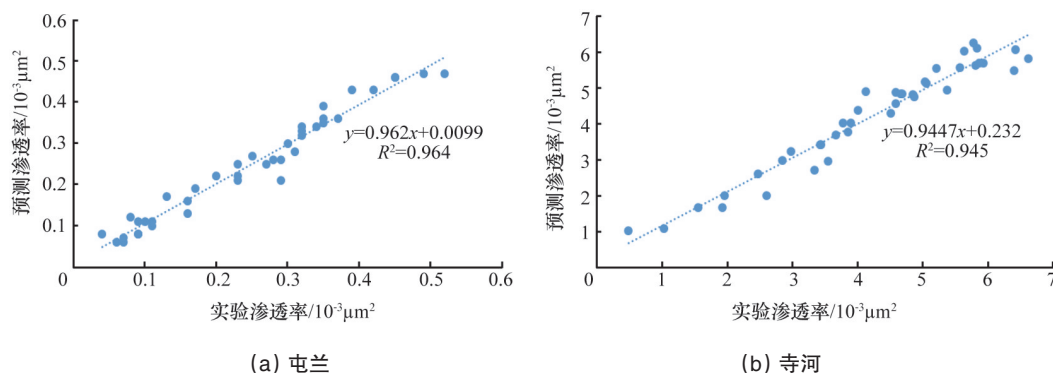


图3 屯兰、寺河矿煤样模型预测渗透率与实验渗透率相关关系

Fig. 3 Correlation between predicted permeability and measured permeability of Tunlan and Sihe coals

3 结论

研究了CO₂与中、高煤阶煤中不同矿物反应后渗透率变化规律,结果表明:

1) 经CO₂酸溶液处理后,屯兰、寺河矿煤样渗透率都呈现出先增加后减小的趋势。由于寺河矿煤样初始渗透率较大,易与CO₂酸溶液反应的矿物质含量较多,裂隙发育,寺河矿煤样先达到渗透率最大值,屯兰矿较滞后,寺河矿煤样改善效果更好。

2) 初始渗透率过大或过小都不利于CO₂酸溶液对煤样的改善,只有渗透率在0.2×10⁻³~0.4×10⁻³ μm²的中等渗透率范围内,最大渗透率变化率较大,酸化后改善效果较好。

3) 以屯兰、寺河矿煤样的初始渗透率和酸化时间为自变量进行统计分析,建立酸化后渗透率的二元回归方程,在一定程度上反应出研究区煤样经CO₂酸溶液处理后的渗透率变化规律。

参考文献(References)

[1] 唐书恒, 杨起, 汤达祯, 等. 注气提高煤层甲烷采收率机理及实验研究[J]. 石油实验质, 2002, 24(6): 545-549.
Tang Shuheng, Yang Qi, Tang Dazhen, et al. Study on the experiment and mechanism of raising the recovery ratio of coal bed methane by gas injection[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2002, 24(6): 545-549.

[2] White C M, Smith D H, Jones K L, et al. Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coal bed methane recoverys: A review[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(3): 659-724.

[3] 梁卫国, 吴迪, 赵阳升. CO₂驱替煤层CH₄试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2010, 29(4): 665-673.
Liang Weiguo, Wu Di, Zhao Yangsheng. Experimental study of coal beds methane replacement by carbon dioxide[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2010, 29(4): 665-673.

[4] Zuber M D. Production characteristics and reservoir analysis of coalbed methane reservoirs[J]. International Journal of Coal Geology, 1998, 38 (1-2): 27-45.

[5] Reznik A A, Aingh P K, Foley W L. Analysis of the effect of CO₂ injection on the recovery of in-situ methane from Bituminous coal: An experimental simulation[J]. SPE Journal, 1984, 24(5): 521-528.

[6] 唐书恒, 马彩霞, 叶建平, 等. 注二氧化碳提高煤层甲烷采收率的实验模拟[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(5): 607-611.
Tang Shuheng, Ma Caixia, Ye Jianping, et al. A modeling experiment of enhancing oalbed methane recovery by carbon dioxide injection[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 35(5): 607-611.

[7] Gayer R, Harris I. Nature and origin of fracture in Permian coals from the Bowen Basin Queensland, Australia[J]. Coal Bed Methane and Coal Geology, 2006, 109: 133-150.

[8] 傅雪海, 秦勇, 韦重韬. 煤层气地质学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2007.
Fu Xuehai, Qin Yong, Wei Chongtao. Coal bed gas geology[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2007.

[9] 陶树, 王延斌, 汤达祯, 等. 沁水盆地南部煤层孔隙-裂隙系统及其对渗透率的贡献[J]. 高校地质学报, 2012, 18(3): 522-527.
Tao Shu, Wang Yanbin, Tang Dazhen, et al. Pore and fracture systems and their contribution to the permeability of coal reservoirs in Southern Qinshui Basin[J]. Geological Journal of China Universities, 2012, 18(3): 522-527.

[10] 高莎莎, 王延斌, 倪小明, 等. CO₂注入煤层中煤储层渗透率变化规律研究[J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(2): 54-57.
Gao Shasha, Wang Yanbin, Ni Xiaoming, et al. Study on laws of coal seam permeability change in CO₂-ECBM[J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(2): 54-57.

[11] 叶建平, 冯三利, 范志强, 等. 沁水盆地南部注CO₂提高煤层气采收率微型先导性试验研究[J]. 石油学报, 2007, 28(4): 77-80.
Ye Jianping, Feng Sanli, Fan Zhiqiang, et al. Micro-pilot test for enhanced coal bed methane recovery by injecting carbon dioxide in south part of Qinshui Basin[J]. Acta Petroleum Sinica, 2007, 28(4): 77-80.

[12] 叶建平, 张兵, Sam Wong. 山西沁水盆地柿庄北区块3[#]煤层注入埋藏CO₂提高煤层气采收率试验和评价[J]. 中国工程科学, 2012, 14 (2): 38-44.
Ye Jianping, Zhang Bing, Sam Wong. Test of and evaluation on elevation of coalbed methane recovery ratio by injecting and burying CO₂ for 3[#] coal seam of north section of Shizhuang, Qingshui Basin, Shanxi [J]. Engineering Sciences, 2012, 14(2): 38-44.

[13] 降文萍, 崔永君. 深部煤层封存CO₂的地质主控因素探讨[J]. 中国煤炭地质, 2010, 22(11): 1-6.
Jiang Wenping, Cui Yongjun. A discussion on main geologic controlling factors of CO₂ sequestration in deep coal seams[J]. Coal Geology

- of China, 2010, 22(11): 1-6.
- [14] 岳立新, 孙可明, 郝志勇. 超临界 CO₂ 提高煤层渗透性的增透规律研究[J]. 中国矿业大学学报, 2014, 43(2): 319-324.
Yue Lixin, Sun Keming, Hao Zhiyong. Study on increased permeability law of coal seam by supercritical CO₂[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2014, 43(2): 319-324.
- [15] 孔维安, 郑水林, 白春华, 等. 膨润土在水溶液中的膨胀性能研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(1): 42-44.
Kong Weian, Zheng Shuilin, Bai Chunhua, et al. Study on swelling performance of bentonite in aqueous solution[J]. Non-Metallic Mines, 2010, 33(1):42-44.
- [16] Robert J R, Tamer K, James L P. Experimental Investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep saline aquifers[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86: 1581-1597.

Permeabilities of different rank coals by injecting carbon dioxide

GUO Hui, WANG Yanbin, ZHANG Chongchong, CHEN Ye, TAO Chuanqi

College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract This paper investigates the permeability change caused by reactions with different minerals in coal after injecting carbon dioxide for providing an experimental support for increasing the flow conductivity of the coal reservoir, and also for the improvement of the permeability based on the test of the nitrogen adsorption, the mineral composition and the permeability of medium-high rank coal (Tunlan mine and Sihe mine). The permeability change model is built based on the nonlinear regression analysis of the initial permeability, the reaction time and the improved permeability. The results indicate that the permeability of medium-high rank coal increases first and then decreases with time after injecting the carbon dioxide as a result of CO₂-water-rock interaction; The permeability of the Sihe coal samples reaches the maximum value first, followed by the Tunlan coal samples, and the improving effect of permeability of the Sihe coal samples is shown to be better than that of the Tunlan coal samples; For the best improvements, the initial permeability is about 0.2×10^{-3} to $0.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$; Finally, the reliability of the mathematical model is verified.

Keywords coal bed methane; different rank; permeability; minerals; injection of CO₂

(责任编辑 刘志远)