

文章编号:0253-9993(2013)07-1196-05

煤系地层注入 CO₂ 开采煤层气质交换的机理

张美红¹, 吴世跃¹, 李川田^{1,2}

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原科技大学 环境与安全学院, 山西 太原 030024)

摘要: 论述了注 CO₂ 开采煤层气质交换机理和煤系地层封存 CO₂ 意义, 建立了注 CO₂ 开采煤层气的物理数学模型。采用饱和食盐水集气方法测定了表征解吸阻力大小的综合参数——综合传质系数 α 随浓度、煤变质程度、放散时间的变化规律。试验结果表明: α 随煤粒吸附基质浓度的增大而增大; 变质程度相同时, CH₄ 的 α 随时间的衰减较 CO₂ 的 α 随时间的衰减慢; 基质浓度相同时, 煤变质程度越高, α 越小, 且对不同变质程度的煤岩, CH₄ 的 α 大于 CO₂ 的 α , 即不同变质程度的煤岩对 CO₂ 的吸附能力都大于 CH₄。说明注气增加储层压力促进气体解吸置换, 各种煤岩对 CH₄ 的解吸量大于对 CO₂ 的解吸量这一现象与煤的变质程度无关。因此, 在不同变质程度煤层, 甚至煤系地层中, 注气开采煤层气与储存 CO₂ 技术在理论上都是可行的。

关键词: 煤系地层; 注气; 煤层气; 质交换机理; 综合传质系数

中图分类号: P618.11 **文献标志码:** A

Mass exchange mechanism of coalbed methane exploitation by CO₂ injection in coal measure strata

ZHANG Mei-hong¹, WU Shi-yue¹, LI Chuan-tian^{1,2}

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: This study investigated the mass exchange mechanism of exploiting coal-bed methane by CO₂ injection and the significance of carbon storage in coal strata. Also, a physical and mathematical model of exploiting methane by CO₂ injection was developed. Gas collecting method by saturated salt solution was used for an experimental study on the relationship of mass transfer coefficients, which vary with the degree of coal metamorphism, the concentration and gas emission time. According to the analysis on experimental data, a positive correlation was found between α and concentration. With the same degree of coal metamorphism, the speed of α deduces over time, and the α speed reduction of CH₄ is slower than that of CO₂. With the same concentration level, a negative correlation was found between α and coal metamorphism. The α of CH₄ is higher than that of CO₂ with different metamorphisms, which means the adsorption capacity of CO₂ is higher than that of CH₄ with different metamorphisms. The CO₂ injection not only increases the reservoir pressure, but also enhances the gas desorption displacement. The desorption amount of CH₄ was more than that of CO₂ has nothing to do with the coal metamorphic level. Therefore, the exploitation of coal-bed methane by gas injection and carbon dioxide storage is feasible in different metamorphic degrees of coal seam, even in the coal measure stratum.

Key words: coal measure strata; gas injection; coalbed methane; mass exchange mechanism; combination mass transfer coefficient

向低渗透、压力衰竭的煤系地层、废弃的深矿井 煤系地层中注入 CO₂, 不仅可以提高煤层气采收率和

收稿日期: 2012-08-02 责任编辑: 韩晋平

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2007BAK29B01); 山西省科技攻关资助项目(2007031120-02)

作者简介: 张美红(1982—), 女, 山西太原人, 博士研究生。E-mail: zmh-625@163.com。通讯作者: 吴世跃(1959—), 男, 山西临猗人, 教授, 博士生导师。Tel: 0351-6045348, E-mail: wushiyue2000@yahoo.com.cn

回收煤层气,而且可以实现 CO₂ 的地下封存,减少温室气体 CO₂ 的排放量,保护大气环境。因此,被认为是一种具有较好发展前景的煤层气开采和 CO₂ 储存综合技术。2007 年吴世跃等^[1]分析了地层中封存 CO₂ 技术的国内外研究现状、存在的问题及研究方向。2008 年, Katarzyna Zarębska 等^[2]研究指出将 CO₂ 注入深部煤层中,通过吸附/解吸的过程可以有效置换 CH₄, 提高煤层气的采收率,并能永久的储存 CO₂; Basanta Kumar Prusty^[3]对注 CO₂ 后的煤层气采收率水平、煤层对 CO₂ 的储存能力进行了研究,研究表明注气是一项兼 CO₂ 封存及提高煤层气采收率的可行技术。2010 年 Wei Xiaorong 等^[4]采用一种新的数值方法进一步分析了注入 CO₂ 的封存量及煤层气采收率。2012 年 Hema J. 等^[5]用示踪剂模拟了煤层气生产、CO₂ 注入及封存的运动规律。此外,从 20 世纪 90 年代至今,吴世跃等还研究了注气开采煤层气增产机理^[6],建立了注气开采煤层气的非线性扩散渗流微分方程及其数值计算方法^[7-9],并分析了表征解吸阻力大小的综合传质系数的影响因素,以及其与煤和瓦斯突出的关系^[10-11]。唐书恒、聂百胜、孙可明等对注气机理,特别是对多组分注气运移规律也作了大量的研究,并取得许多研究成果^[12-15]。本文将在前人研究的基础上,对煤基质综合传质系数与煤变质程度、浓度、时间的关系作进一步的试验研究,为改进注气和封存 CO₂ 工艺,提高不同煤阶的注气效果提供理论依据。

1 注入 CO₂ 开采煤层气质交换机理

煤层是孔隙-裂隙二重介质,较发育的孔隙系统分布在由极限煤粒组成的集合体中,裂隙系统存在于集合体之间。吸附在孔隙及裂隙表面的煤层气,其运动服从斐克扩散定律,在煤层中形成一个扩散场;游离在裂隙中的煤层气,流动服从达西定律,在煤层中形成一个渗流场。两场之间存在质量交换,交换量对两个流动场而言分别相当于一个负的质量源和正的质量源^[7]。煤层气的主要成分为 CH₄,当向煤层中注入 CO₂ 气体时,煤层中原有的质量传递平衡态被打破,开始了新的质量传递过程。注入的 CO₂ 与游离的 CH₄ 在压力梯度的推动下,在裂隙中进行以渗流为主的流动。随着 CO₂ 进入煤基质孔隙内,开始与吸附在孔隙及裂隙表面的 CH₄ 产生竞争吸附。在竞争吸附过程中产生浓度梯度,解吸出来的 CH₄ 在浓度梯度作用下向裂隙扩散。随着吸附 CH₄ 压力的降低,进一步促进吸附 CH₄ 的解吸、扩散。进入裂隙中

的 CH₄ 在 CO₂ 压力梯度的作用下向产气井方向做渗流运动,并最终流出产气井口。与此同时在裂隙表面形成一个完整的对流传质过程。

质交换过程中,当裂隙内的瓦斯通过煤基质表面时,会有一部分瓦斯积存在煤基质的表面形成一个很薄的膜。在此膜中,靠近煤基质表面的瓦斯粒子处于静止状态,其余处于层流运动^[11]。在传质过程中,对流传质的控制阻力通常是由这个“薄膜”引起的。所以,传质系数也可称为膜系数,是影响解吸速率,决定气体解吸速率和注气置换煤层气效果的一个综合参数。

综上所述,注入 CO₂ 开采煤层气质交换机理是:注入的 CO₂ 使得储层内气体总压力增大的同时与吸附在孔隙及裂隙表面的 CH₄ 产生竞争吸附、置换,使 CH₄ 的分压降低,最终使 CH₄ 流出产气井口。在提高采收率的同时,注入的 CO₂ 也增加了储层能量,在采气阶段大大提高采气速度并将 CO₂ 予以地下封存。

2 注 CO₂ 开采煤层气物理数学模型

2.1 基本假设

根据注 CO₂ 开采煤层气质交换机理,目前建立的注气开采煤层气的物理数学模型基本都基于如下假设:

- (1)假定在注气、采气以及在煤层中的运移过程中温度保持恒定不变;
- (2)煤层视为均质孔隙裂隙双重介质,忽略毛管力的作用;
- (3)注气过程中,煤层变形是微小的且忽略煤层中水的作用;
- (4)煤层气的流动遵循质量守恒定律和连续性原理。

2.2 储层中多组分气体的广义朗格缪尔吸附方程

注入 CO₂ 后,储层中多组分气体各组分吸附平衡浓度可用广义朗格缪尔吸附方程表述,即

$$C_i(p) = \frac{V_{Li} b_{Li} p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_{Lj} p_j} \quad (1)$$

式中, $C_i(p)$ 为气体在裂隙游离气体压力下维持基质内气体吸附平衡的浓度, kg/m³; b_{Li} , b_{Lj} 为组分 i, j 的朗格缪尔压力, 1/MPa; V_{Li} 为组分 i 的朗格缪尔体积压力, kg/m³; p_i 为气体分压, MPa。 $i=1, j=1$ 代表 CH₄ 气体; $i=2, j=2$ 代表 CO₂ 气体。

2.3 煤层中混合气体的吸附速率方程(扩散方程)

在注气过程中,认为煤基质块内煤层气浓度中心

的浓度变化率为 0, 基质块边缘浓度随着煤层气开采过程中煤储层压力的变化而变化。所以, 煤层中混合气体通过煤基质微孔隙系统的扩散遵从 Fick 第二定律, 建立了混合气体吸附速率与浓度之间的关系式为

$$q_i = \alpha [C_{mi} - C_i(p)] \quad (2)$$

式中, q_i 为组分 i 的扩散速率, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; C_{mi} 为基质内组分气体的平均浓度, kg/m^3 ; α 为影响基质扩散速率及孔隙裂隙质交换量的综合传质系数, 与裂隙构造、吸附时间、气体压缩性、扩散系数、煤层温度等有关, 该系数决定注气开采煤层气阻力大小、置换效率, 也反映了突出煤层的危险度^[7], $1/\text{s}$ 。

2.4 煤层气运移的扩散渗流方程

在注气阶段, CH_4 会源源不断的向外释放(解吸)出来, 并且和流动方向相同, 称为源, 或正质量源。 CO_2 气体有一部分开始进入孔隙内部发生吸附, 是个聚集过程, 与流动方向相反, 相当于一个负的质量源, 或称作汇。在采气阶段, 由于抽采井压力低于储层内的气压, 各游离组分开始向井口渗流, 与流动方向一致, 相当于一个正的质量源^[8]。根据质量守恒原理及上述假设, 得

$$\frac{\partial(\rho_i \varphi)}{\partial t} = -\text{div}(\rho_i v_i) \pm q_i \quad (3)$$

式中, φ 为孔隙度; ρ_i 为气体密度, kg/m^3 ; v_i 为气体的体积流量, m^3/s 。

3 试验研究

式(1)~(3)物理数学模型求解需要确定综合传质系数, 但受其多种复杂因素影响, 需要通过试验的方法进行定量研究。下面笔者将通过试验对吸附 CO_2 , CH_4 煤粒的综合传质系数 α 随煤变质程度、浓度、放散时间的变化规律进行研究, 并结合试验研究进一步分析注入 CO_2 提高煤层气采收率过程中的质交换机理。

3.1 试验及数据处理

煤样分别采自西山煤电马兰矿掘进工作面的 8 号煤层、2 号煤层和晋城寺河矿西胶巷的 3 号煤层, 新鲜煤样经掘进工作面严密封装后, 送至试验室。每一种煤样都不得少于 2 kg, 并有 5 块以上不小于 3.5 cm 的煤块。煤层气的主要成分为 CH_4 , 试验采用浓度不低于 99% 高纯度 CH_4 气体代替具有少量其他成分的煤层气。

称取所测煤样 50 g 装入高压缸内, 检查气密性后将其放入 30 °C 的恒温水浴中脱气 4 h。再向高压缸内注入一定压力的 CH_4 或 CO_2 气体, 在 30 °C 的恒温水浴中平衡 4 h 以上。最后打开高压阀门开始释

放游离态的 CH_4 或 CO_2 气体, 采用排饱和食盐水法测量含吸附气体煤样随时间的放散量 V 。

在试验过程中, 要读取并记录当地大气压力、温度、根据气体放散特点选取的合适时间段以及在此时间段内的放散量 V_i 。根据测试数据, 由式(4), (5)分别计算出每克含 CH_4 或 CO_2 煤粒放散气体的扩散通量 q_i 以及在对应时间段内单位体积煤粒所含 CH_4 或 CO_2 的平均浓度 C_{mi} 。

$$q_i = \frac{\rho \rho_1 (V_i - V_{i-1})}{50t} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (4)$$

$$C_{mi} = \frac{\rho \rho_1 (V_n - V_i/2)}{50} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (5)$$

式中, V_n 为 CH_4 (CO_2) 放散总量, cm^3 ; ρ_1 为 CH_4 (CO_2) 的密度, 取 $0.717 \text{ g}/\text{cm}^3$; ρ 为煤的视密度, g/m^3 ; V_i 为第 i 次记录的 CH_4 (CO_2) 的放散量, cm^3 ; t 为放出 CH_4 (CO_2) 的时间, s 。

根据国家标准 MT/T 752—1997 及式(1)计算出气体在一个大气压下的吸附平衡浓度 $C_i(p)$, 最后将 q_i , C_{mi} , $C_i(p)$ 代入式(2)计算出综合传质系数 α 。

3.2 试验结果及分析

不同煤样和不同气体吸附速率与浓度差的关系如图 1 所示, 不同煤样和不同气体综合传质系数与基质浓度的关系如图 2 所示, 各煤样的传质系数随放散时间的变化规律如图 3 所示。通过对图 1~3 的试验结果分析可得如下结论:

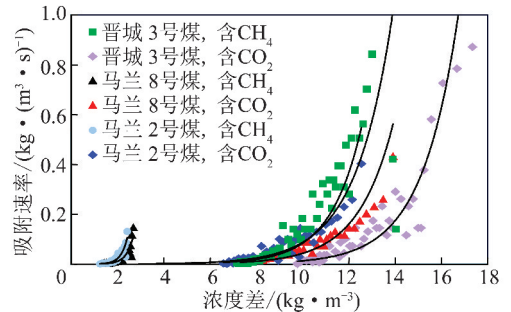


图 1 不同煤样吸附速率与浓度差的关系

Fig. 1 Relationship between different coal samples adsorption rate and concentration difference

(1) 根据式(2), 图 1 中每一点斜率就是所对应的不同煤样 CH_4 或 CO_2 的综合传质系数 α 值, 由此可知, 吸附速率(逆过程为解吸速率)与浓度差基本呈正指数变化关系, 随浓度差的增加而增大。因此, 当煤层中注入 CO_2 气体时, 增加储层驱动压差, 裂隙中瓦斯浓度降低, 基质中 CH_4 的解吸速率增加, 从而有利于提高 CH_4 的单位时间产能。

(2) 图 2 综合传质系数 α 随煤粒吸附基质浓度的增大而增大, 并呈正指数变化关系, 表明煤粒吸附

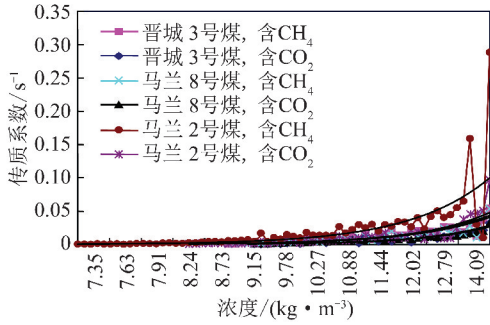
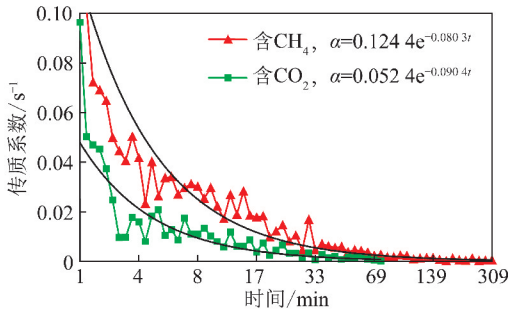
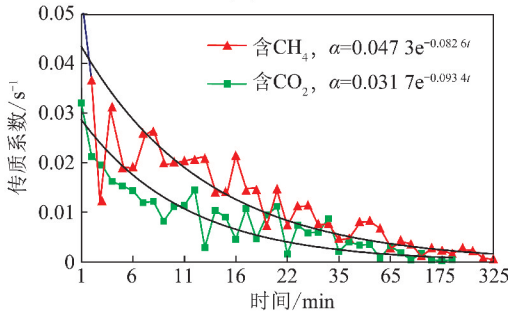


图2 综合传质系数随浓度的变化规律

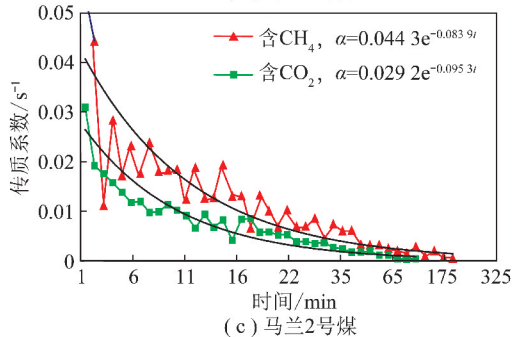
Fig. 2 Change of mass transfer coefficient with concentration



(a) 晋城3号煤



(b) 马兰8号煤



(c) 马兰2号煤

图3 不同煤样含不同气体综合传质系数随放散时间的变化规律

Fig. 3 Change of mass transfer coefficient with gas emission time of different coal sample

基质浓度越大, α 越大, 则解吸量越大。初始注气阶段, 由于煤层对 CH₄ 的吸附量多, CH₄ 被大量解吸出来。在注气过程中随着 CO₂ 进入煤基质孔隙内, 与吸附在孔隙及其裂隙表面上的 CH₄ 产生竞争吸附, 使更多的 CH₄ 被解吸扩散到裂隙中, 在浓度梯度及注入 CO₂ 产生的压力梯度的共同作用下最终流出产

气井, 完成了注 CO₂ 提高煤层气采收率过程中的质交换过程。

(3) 试验煤样工业及煤类分析主要参数见表 1, 根据表 1 可知, 3 个煤样煤变质程度从高到低依次为晋城寺河 3 号煤层煤样、马兰矿 8 号煤层煤样和马兰矿 2 号煤层煤样。试验表明: 浓度相同时, 综合传质系数 α 随着煤变质程度的增大而减少; 变质程度高的煤中 CH₄ 含量高但不易发生解吸, 所以注入 CO₂ 开采煤层气时, 随着煤阶的增高, 为了提高采收率要适当加大注气压力。

表 1 工业及煤类分析

Table 1 Analysis of proximate and coal species

煤样 (原煤)	灰分/ %	挥发 分/%	全硫/ %	发热量 Q/ (MJ · kg ⁻¹)	镜煤反射 率 R _{max} /%	煤类
马兰 2 号煤	29.60	26.90	0.50	33.67	1.210	肥煤
马兰 8 号煤	20.76	23.92	2.22	35.25	1.333	焦煤
晋城 3 号煤	13.09	7.02	0.40	30.48	2.822	无烟煤

(4) 不同变质程度的煤样 CH₄, CO₂ 的综合传质系数 α 随放散时间的变化规律都可采用式 (6) 作统计分析, 即

$$\alpha = \alpha_0 e^{-nt} \quad (6)$$

其中, α_0 为初始时刻综合传质系数, 1/s; n 为 α 随放散时间变化的衰减系数, 1/min; t 为放散时间, min。各煤样统计系数见图 3 图例。

(5) 根据图 3, 不同变质程度的煤样 CH₄ 的综合传质系数 α 随时间的变化速度都较 CO₂ 的综合传质系数 α 随时间的变化速度慢; 且浓度相同时, CH₄ 的综合传质系数 α 大于 CO₂ 的综合传质系数 α 。这表明, 不同变质程度煤岩对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附能力强弱趋势一致, CH₄ 的解吸量都大于 CO₂ 的解吸量, 与煤的变质程度无关。因此, 向不同变质程度的煤层, 甚至含煤层气岩层中注 CO₂ 驱替煤层气都具有提高采气速率和提高采收率的作用, 即煤系地层注气开采煤层气储存 CO₂ 技术上理论上是可行的。

4 结 论

(1) 煤的综合传质系数 α 随浓度呈指数变化。当煤层中注入 CO₂ 气体时, 增加了储层的压力, 促进了 CH₄ 的解吸。

(2) 煤的综合传质系数 α 随着煤变质程度的增大而减少, 适当提高高阶煤的注气压力, 有利于煤层气的开采。

(3) 由于浓度相同时, CH₄ 的综合传质系数 α 大于 CO₂ 的综合传质系数 α , 煤对 CH₄ 的吸附能力弱,

且被优先解吸,所以注 CO₂ 开采煤层气在技术上是可行的。

关于煤系地层中岩层的吸附置换综合传质系数的试验室研究,以及基于传质系数的煤系地层注气开采煤层气二阶非线性数学微分方程的数值求解将另文分析。

参考文献:

- [1] 吴世跃,郭勇义,宋建国,等. CO₂ 地下处置、煤层气开采及环境保护研究分析[J]. 太原理工大学学报,2007,38(1):87-90.
Wu Shiyue, Guo Yongyi, Song Jianguo. Analysis of carbon dioxide sequestration in stratum, methane exploitation and environmental protection[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2007, 38(1):87-90.
- [2] Katarzyna Zarębska, Grajyna Ceglarska-Stefańska. The change in effective stress associated with swelling during carbon dioxide sequestration on natural gas recovery[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 74(3):167-174.
- [3] Basanta Kumar Prusty. Sorption of methane and CO₂ for enhanced coalbed methane recovery and carbon dioxide sequestration [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008, 17(1):29-38.
- [4] Wei Xiaorong, Paul Massarotto, Geoff Wang, et al. CO₂ sequestration in coals and enhanced coalbed methane recovery: New numerical approach[J]. Fuel, 2010, 89(5):1110-1118.
- [5] Hema J Siriwardane, Benjamin D Bowes. Modeling of CBM production, CO₂ injection, and tracer movement at a field CO₂ sequestration site[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 96(1):120-136.
- [6] 吴世跃,郭勇义. 注气开采煤层气增产机制的研究[J]. 煤炭学报, 2001, 26(2):199-203.
Wu Shiyue, Guo Yongyi. Study of the mechanism of increasing production of exploitation coalbed methane by gas injection[J]. Journal of China Coal Society, 2001, 26(2):199-203.
- [7] 吴世跃. 煤层气与煤层耦合运动理论及其应用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2005:43-45.
- [8] 牛煜. CO₂ 地下处置与煤层气开采的数值模拟[D]. 太原: 太原理工大学, 2009:23-33.
- [9] 吴世跃,张美红,郭勇义. 单井间歇式注气开采煤层气生产过程分析[J]. 太原理工大学学报, 2008, 39(2):148-150.
Wu Shiyue, Zhang Meihong, Guo Yongyi. Production procession analysis of coalbed methane by intermittent gas injection into single-well[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2008, 39(2):148-150.
- [10] 吴世跃,郭勇义. 煤粒瓦斯扩散规律与突出预测指标的研究[J]. 太原理工大学学报, 1998, 29(2):138-141.
Wu Shiyue, Guo Yongyi. Study on the coal particle in methane diffusion and coal and methane outburst prediction index[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 1998, 29(2):138-141.
- [11] 李川田. 注 CO₂ 开采煤层气质交换机理及传质系数的试验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2009:27-28.
- [12] 唐书恒,汤达祯,杨起. 二元气体等温吸附-解吸中气分的变化规律[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(4):448-452.
Tang Shuheng, Tang Dazhen, Yang Qi. Variation regularity of gas component concentration in binary-component gas adsorption-desorption isotherm experiments[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2004, 33(4):448-452.
- [13] 聂百胜,戴林超,颜爱华. 基于支持向量回归机的煤层瓦斯含量预测研究[J]. 中国安全科学学报, 2010, 20(6):28-32.
Nie Baisheng Dai Linchao, Yan Aihua. Study on prediction of coal seam gas content based on support vector regression [J]. China Safety Science Journal, 2010, 20(6):28-32.
- [14] 孙可明,梁冰,潘一山. 流固耦合作用下注气开采煤层气增产规律研究[J]. 科学技术与工程, 2006, 6(7):802-806.
Sun Keming, Liang Bing, Pan Yishan. Study of exploitation coalbed methane by gas injection in fluid-solid coupling flow[J]. Science Technology and Engineering, 2006, 6(7):802-806.
- [15] Yukuo Katayama. A reservoir simulation study of CO₂ injection and N₂ flooding at the Ishikari coalfield CO₂ storage pilot project, Japan [J]. J. Greenhouse Gas Control, 2008(2):47-57.