

文章编号: 1001-1986(2019)03-0085-06

# 热力耦合条件下超临界 $\text{CO}_2$ 驱替煤层 $\text{CH}_4$ 实验

吴迪, 刘雪莹, 孙可明, 辛利伟, 苗丰

(辽宁工程技术大学力学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

**摘要:** 为提高煤层  $\text{CH}_4$  抽采效率, 利用自主研发的实验系统, 模拟超临界  $\text{CO}_2$  在深部煤层中驱替  $\text{CH}_4$  的过程, 开展了不同温度和注入压力条件下原煤试样中超临界  $\text{CO}_2$  渗流、吸附及驱替  $\text{CH}_4$  实验。结果表明: 在恒定温度条件下, 随着超临界  $\text{CO}_2$  注入压力逐渐增大, 媒体渗透率提高,  $\text{CO}_2$  吸附量增加。超临界  $\text{CO}_2$  注入压力和温度对驱替效果影响显著。不同温度条件下, 当超临界  $\text{CO}_2$  注入压力从 8 MPa 增至 12 MPa,  $\text{CH}_4$  驱替量平均增长了  $0.076 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\text{CH}_4$  驱替效率增加了 17%~23%, 超临界  $\text{CO}_2$  置换体积比呈线性递减趋势; 相同注入压力条件下, 温度每升高  $10^\circ\text{C}$ , 驱替效率平均增加 8%, 置换体积比平均下降 0.5。研究结果为高效抽采煤层  $\text{CH}_4$  和实现  $\text{CO}_2$  封存提供理论依据。

**关 键 词:** 超临界  $\text{CO}_2$  驱替  $\text{CH}_4$ ; 温度; 注入压力; 驱替效率; 置换体积比

**中图分类号:** TE377    **文献标识码:** A    **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-1986.2019.03.014



## Experiment on methane displacement in coalbed by supercritical carbon dioxide

WU Di, LIU Xueying, SUN Keming, XIN Liwei, MIAO Feng

(School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** Using self-made experimental system, experiments were performed on coal samples to study supercritical  $\text{CO}_2$  seepage, adsorption and  $\text{CH}_4$  displacement by supercritical  $\text{CO}_2$ . Experimental results show that permeability and adsorption of supercritical  $\text{CO}_2$  in coal increase with  $\text{CO}_2$  pressures. Pressures and temperatures of  $\text{CO}_2$  influence the values of displaced  $\text{CH}_4$ . Values of displaced  $\text{CH}_4$  increase by average  $0.076 \text{ cm}^3/\text{g}$  and sweep efficiency rises by 17%~23% with the  $\text{CO}_2$  pressure increasing from 8 MPa to 12 MPa, while displacement volume decreases linearly. With the temperature rising by  $10^\circ\text{C}$ , sweep efficiency increases by 8% while displacement volume declines by 0.5 on average.

**Keywords:** methane displaced by supercritical carbon dioxide; temperature; pressure of  $\text{CO}_2$ ; sweep efficiency; displacement volume

随着煤炭资源的日趋减少, 煤层气资源的开采逐渐成为热点问题<sup>[1]</sup>。常规煤层气抽采技术受煤储层特性等因素制约缺乏普适性<sup>[2]</sup>。利用  $\text{CO}_2$  强化储存煤层气回采方法虽然可以显著提高煤层气采收率<sup>[3-5]</sup>, 但同时降低了煤层的渗透性, 并且容易引发煤与  $\text{CO}_2$  突出事故。当煤层埋深超过 800 m, 气态  $\text{CO}_2$  受煤层地应力和温度作用极易达到超临界状态, 超临界状态  $\text{CO}_2$  具有零表面张力、低黏度和强扩散等特性<sup>[6]</sup>, 将超临界  $\text{CO}_2$  注入煤层驱替  $\text{CH}_4$ , 具有提高采收率和

减少温室效应双重作用<sup>[7]</sup>。近年来, 许多学者研究了煤对  $\text{CO}_2$  吸附特性<sup>[8-12]</sup>, 但多数采用煤粉试件。B. G. Kutchko 等<sup>[13]</sup>、刘长江等<sup>[14]</sup>和 Y. Zhang 等<sup>[15]</sup>研究了超临界  $\text{CO}_2$  作用煤样内部孔隙变化规律和体积膨胀规律。M. S. A. Perera 等<sup>[16]</sup>、A. S. Ranathunga 等<sup>[17]</sup>研究了饱和吸附超临界  $\text{CO}_2$  煤试件的力学性能, 发现试件吸附超临界  $\text{CO}_2$  后强度降低。B. Dutka 等<sup>[18]</sup>、H. H. Lee 等<sup>[19]</sup>研究了煤样中超临界  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  竞争吸附, 实验表明煤样对  $\text{CO}_2$  优先吸

收稿日期: 2018-07-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51504122); 辽宁省教育厅项目(LJYL047); 辽宁省科技厅项目(20170540411)

**Foundation item :** National Natural Science Foundation for Young Scientists of China(51504122); Scientific Study Project for Institutes of Higher Learning, Ministry of Education, Liaoning Province(LJYL047); the Program of Natural Science Foundation of Liaoning Province(20170540411)  
第一作者简介: 吴迪, 1981 年生, 男, 辽宁沈阳人, 博士后, 副教授, 从事孔隙介质多场耦合渗流的教学与研究工作. E-mail: wudi202@126.com

引用格式: 吴迪, 刘雪莹, 孙可明, 等. 热力耦合条件下超临界  $\text{CO}_2$  驱替煤层  $\text{CH}_4$  实验[J]. 煤田地质与勘探, 2019, 47(3): 85~90.

WU Di, LIU Xueying, SUN Keming, et al. Experiment on methane displacement in coalbed by supercritical carbon dioxide[J]. Coal Geology & Exploration, 2019, 47(3): 85~90.

附。J. Topolnicki 等<sup>[20]</sup>建立了型煤试件中  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  竞争吸附简化模型。孙可明等<sup>[21]</sup>、A. S. Ranathunga 等<sup>[22-23]</sup>、V. Vishal 等<sup>[24-25]</sup>研究了  $\text{CO}_2$  在煤层中渗流规律。T. Yang 等<sup>[26]</sup>、梁卫国等<sup>[27]</sup>利用两种原煤试件开展了超临界  $\text{CO}_2$  驱替  $\text{CH}_4$  实验，驱替效率分别达到 77.8% 和 20%。

目前，国内外学者关于煤中  $\text{CO}_2$  的渗流、吸附和驱替置换  $\text{CH}_4$  方面开展了一定的研究，但对于考虑注入压力和温度影响的超临界  $\text{CO}_2$  驱替煤层  $\text{CH}_4$  的研究还鲜见报道。基于此，笔者利用块状原煤试件开展考虑注入压力和温度影响的超临界  $\text{CO}_2$  驱替  $\text{CH}_4$  实验，为高效抽采煤层  $\text{CH}_4$  和实现  $\text{CO}_2$  地下永久封存提供参考。

## 1 实验

### 1.1 实验系统

利用自主研制的实验系统(图 1)，模拟超临界

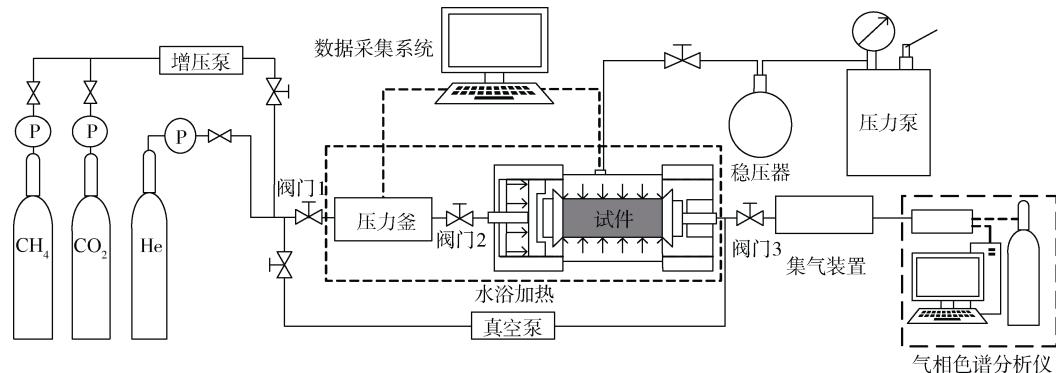


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device



图 2 原煤试件

Fig.2 Specimens of raw coal

### 1.3 实验方案与步骤

查阅阜新新邱矿区地质资料，设定实验温度为 35°C、45°C、55°C。在保证实验装置气密性良好条件下，开展煤层中超临界  $\text{CO}_2$  的渗流、吸附和驱替  $\text{CH}_4$  实验，对试件施加载荷为静水条件，实验过程中轴压和围压始终保持为 12 MPa，具体实验步骤如下。

#### 1.3.1 超临界 $\text{CO}_2$ 渗流实验

调节超临界  $\text{CO}_2$  压力和温度至预定值，待

$\text{CO}_2$  在煤层中渗流、吸附及驱替  $\text{CH}_4$  过程。该实验系统包括注气系统、驱替系统、温度控制系统和数据采集系统。注气系统由高压气瓶、增压泵和压力釜组成，气体增压后直接注入压力釜，用于制备超临界  $\text{CO}_2$ 。驱替系统包括改进的三轴渗流仪、压力泵及集气装置，利用压力泵对试件施加轴压和围压，尾部集气装置主要对产出的  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  混合气进行收集，利用气相色谱仪分析混合气组分。温度控制系统由水浴箱和外置温控器组成，保证实验系统温度的稳定，同时可以检查系统的气密性。数据采集系统能够时时记录实验中气体压力、轴压和围压变化。

#### 1.2 实验试件

实验所用原煤试件取自辽宁阜新市新邱矿井下同一工作面，煤种为焦煤。沿原煤层层理方向钻取切割磨平制成  $\varnothing 50 \text{ mm} \times \text{高 } 100 \text{ mm}$  煤柱样(图 2)。将全部煤样置于干燥箱中干燥 24 h 后，密封备用。

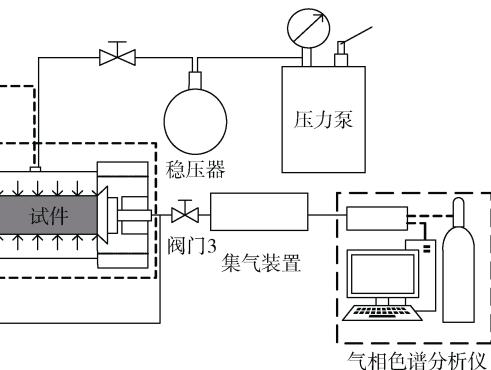


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

温度和压力稳定后，向三轴渗流仪通入超临界  $\text{CO}_2$ ，利用集气装置测取渗流流量，每组实验读取 3 次数据，求平均值。

按照实验方案改变超临界  $\text{CO}_2$  注入压力和实验温度，超临界  $\text{CO}_2$  注入压力为 8~11 MPa，重复步骤 1.3.1，利用所测数据计算不同实验条件下煤样渗透率。

#### 1.3.2 超临界 $\text{CO}_2$ 吸附实验

测定系统自由体积。将 2~3 MPa 氦气注入实验装置，待压力稳定后，读取压力表读数。重复上述步骤 2 次，经计算所得自由体积两两之差不超过  $0.1 \text{ cm}^3$ <sup>[28]</sup>。

将实验系统抽真空后预热装置，同时利用增压泵对液态  $\text{CO}_2$  增压，注入压力釜中。待压力和温度达到预定值( $\text{CO}_2$  达到超临界状态)，打开阀门 2 注入超临界  $\text{CO}_2$ 。当压力和温度稳定后，记录实验数据。吸附 24 h(大于 12 h)<sup>[28]</sup>后，当 24 h 压力变化量小于 0.002 MPa 认为吸附饱和，停止实验，同时

记录实验数据。

更换试件，改变实验温度和压力，超临界CO<sub>2</sub>注入压力为8~13 MPa，每组增加1 MPa，重复步骤，记录不同实验条件下煤样吸附超临界CO<sub>2</sub>实验数据。

### 1.3.3 超临界CO<sub>2</sub>驱替CH<sub>4</sub>实验

将试件放入实验罐内，预热实验罐并注入CH<sub>4</sub>，当压力(1 MPa)和温度(驱替温度)达到预定值时开始吸附实验，吸附时间为24 h(大于12 h)<sup>[28]</sup>，压力变化量小于0.002 MPa，达到吸附饱和，利用吸附前后压力变化计算吸附量。

对饱和吸附CH<sub>4</sub>的试件施加轴压和围压，交替增至12 MPa。

将超临界CO<sub>2</sub>制备后注入压力釜，当压力和温度达到预定值时打开阀门2开展驱替实验，驱替时间为24 h，记录实验数据。

收集混合气并测量气体体积及压力，利用气相色谱仪分析气体组分，计算驱替量。

更换煤样，改变实验系统温度和超临界CO<sub>2</sub>压力，驱替压力为8~12 MPa，每组增加1 MPa，重复上述步骤—，计算不同实验条件下CH<sub>4</sub>驱替量。

## 2 超临界CO<sub>2</sub>渗流实验结果与分析

### 2.1 渗透率计算公式

渗透率可由式(1)<sup>[29]</sup>计算得出。

$$K = \frac{2Qp_2\mu L}{A(p_1^2 - p_2^2)} \quad (1)$$

式中  $K$  为渗透率， $10^{-6} \mu\text{m}^2$ ； $Q$  为流量， $\text{mm}^3/\text{s}$ ； $p_2$  为出口端绝对压力，MPa； $L$  为试件尺寸，mm； $A$  为试件横截面积， $\text{mm}^2$ ； $p_1$  为进气端绝对压力，MPa； $\mu$  为超临界CO<sub>2</sub>黏度， $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，取值参考美国标准技术网站<sup>[30]</sup>，如图3所示。

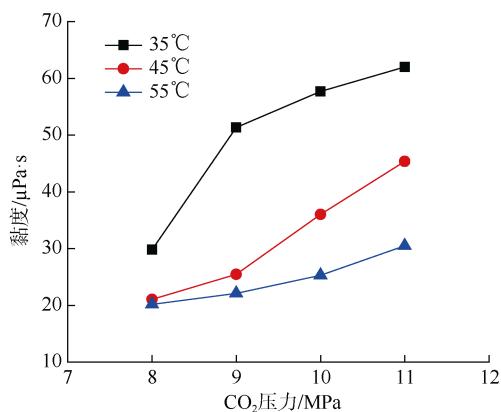


图3 超临界CO<sub>2</sub>黏度随压力和温度变化曲线

Fig.3 Variation of the supercritical CO<sub>2</sub> viscosity with pressure and temperature

### 2.2 实验结果与分析

图4为不同温度条件下，煤样渗透率随注入超临界CO<sub>2</sub>压力的变化规律。从图中可以看出，渗透率受温度和注入压力影响显著。温度恒定时，随着超临界CO<sub>2</sub>注入压力增加，渗透率呈线性升高。35℃时，超临界CO<sub>2</sub>注入压力从8 MPa升高至11 MPa，渗透率从 $2.6 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$ 升高至 $3.3 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$ 。这是由于随着超临界CO<sub>2</sub>注入压力增加，超临界CO<sub>2</sub>有效萃取和溶解煤试件中的部分物质，致使试件中孔隙进一步扩展，部分孔隙贯通，超临界CO<sub>2</sub>流速提高，煤样渗透率增加。注入压力恒定时，随着温度升高，煤样渗透率降低。从图中可知，当超临界CO<sub>2</sub>注入压力为10 MPa时，温度从35℃升高至55℃，渗透率从 $0.33 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 下降至 $0.13 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。这是由于在一定体积应力限制条件下，随着温度升高，热应力抑制煤样内孔隙扩展，部分孔隙向内闭合，渗流通道收缩，超临界CO<sub>2</sub>流速降低，煤样渗透率减小。

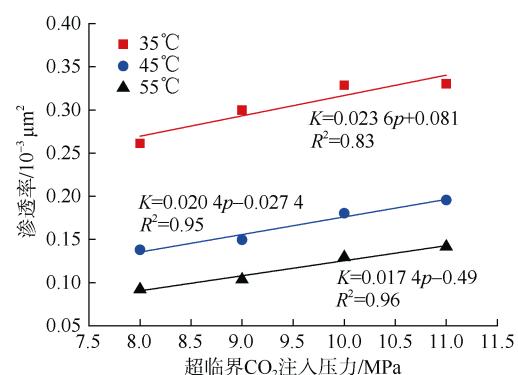


图4 煤样渗透率随注入超临界CO<sub>2</sub>压力变化曲线

Fig.4 Variation of the permeability of coal samples with supercritical CO<sub>2</sub> pressure

### 3 超临界CO<sub>2</sub>吸附实验结果与分析

图5为不同温度条件下煤中超临界CO<sub>2</sub>吸附量随注入压力变化曲线。从图中可以看出，在同一温度条件下，随着注入压力增加，超临界CO<sub>2</sub>吸附量总体呈增长趋势，但曲线斜率先减小后增大。在35℃条件下，注入压力为8 MPa时吸附量为 $29.76 \text{ cm}^3/\text{g}$ ；随着压力增加，吸附量增长梯度减小，曲线趋于平缓，当压力从10 MPa增至11 MPa时，吸附量仅增长了 $3.74 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，这是由于随着超临界CO<sub>2</sub>的注入，超临界CO<sub>2</sub>萃取渗流通道表面的煤基质，致使部分微小孔隙闭合，超临界CO<sub>2</sub>无法扩散至微孔，影响煤试件对超临界CO<sub>2</sub>吸附；当吸附压力为11 MPa时曲线出现拐点，吸附量明显增加，压力增至13 MPa时超临界CO<sub>2</sub>吸附量为 $75.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，比注入压力为

12 MPa 时增加了  $9.98 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。这是由于随着超临界  $\text{CO}_2$  的持续注入 , 煤样内部生成更多新的孔隙空间 , 吸附位增加 , 致使超临界  $\text{CO}_2$  吸附量持续增加。

从图 5 中可以看出 , 在相同压力条件下 , 随着温度升高 , 吸附量呈减小趋势。这是由于温度升高对分子脱附起到活化作用 , 温度越高 , 超临界  $\text{CO}_2$  越难被煤样吸附。

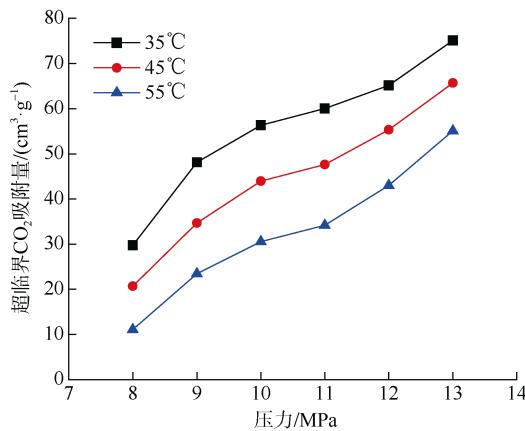


图 5 超临界  $\text{CO}_2$  吸附量随压力和温度变化曲线

Fig.5 Variation of the supercritical adsorbed  $\text{CO}_2$  volume with pressure and temperature

#### 4 超临界 $\text{CO}_2$ 驱替 $\text{CH}_4$ 实验结果与分析

##### 4.1 超临界 $\text{CO}_2$ 吸附量和 $\text{CH}_4$ 驱替量随注气压力和温度变化规律

经计算可知 , 在  $35^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$  和  $55^\circ\text{C}$  条件下 , 试件  $\text{CH}_4$  平均吸附量分别为  $0.448 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.375 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $0.334 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。随着温度升高 ,  $\text{CH}_4$  吸附量逐渐减小 , 这一变化趋势与之前的研究结果<sup>[31]</sup>一致。

图 6 为不同温度条件下煤样中超临界  $\text{CO}_2$  吸附量随注入压力变化规律。从图 6 中可以看出 , 相同温度下 , 随着超临界  $\text{CO}_2$  注入压力增加 , 煤样中超临界  $\text{CO}_2$  吸附量呈现递增趋势。 $35^\circ\text{C}$  时 , 当  $\text{CO}_2$  压力从 8 MPa 增至 9 MPa , 吸附量增加了  $5.3 \text{ cm}^3/\text{g}$  , 随着压力继续增加 , 吸附量增长梯度减小 , 这一变化趋势与前述第 3 节结果基本一致 ; 在同一注气压力下 , 温度每升高  $10^\circ\text{C}$  , 煤样对超临界  $\text{CO}_2$  吸附量的下降幅度平均为  $6 \text{ cm}^3/\text{g}$  , 近似等梯度减小。图 7 为  $\text{CH}_4$  驱替量随超临界  $\text{CO}_2$  吸附量变化曲线 , 从图中可以看出 , 在相同温度条件下 , 随着超临界  $\text{CO}_2$  吸附量逐渐增加 ,  $\text{CH}_4$  驱替量近似线性增长 ; 压力从 8 MPa 增加至 12 MPa 时 ,  $35^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$  和  $55^\circ\text{C}$  温度下 , 超临界  $\text{CO}_2$  吸附量分别增加了  $14.841 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $12.544 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $11.412 \text{ cm}^3/\text{g}$  , 增加幅度降低 ;  $\text{CH}_4$  驱替量分别增加了  $0.077 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.081 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $0.083 \text{ cm}^3/\text{g}$  , 增加幅度升高。温度越高 ,  $\text{CH}_4$  驱替量越大 , 由此得出 , 超

临界  $\text{CO}_2$  注入压力和温度是  $\text{CH}_4$  驱替量的主要影响因素。

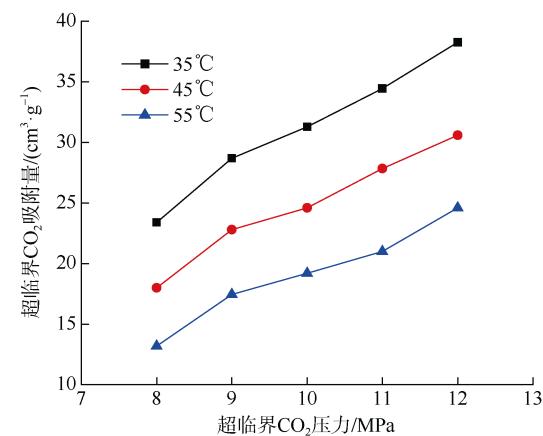


图 6 不同温度条件下超临界  $\text{CO}_2$  吸附量变化曲线

Fig.6 Variation of the supercritical adsorbed  $\text{CO}_2$  at different temperature

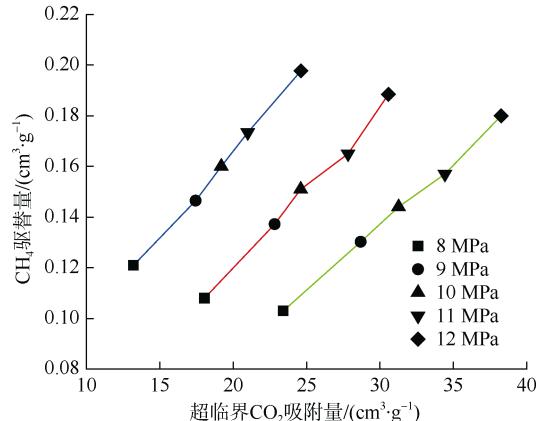


图 7 不同温度下  $\text{CH}_4$  驱替量随超临界  $\text{CO}_2$  吸附量变化曲线

Fig.7 Variation of the displaced  $\text{CH}_4$  volume with the supercritical adsorbed  $\text{CO}_2$  at different temperature

##### 4.2 驱替效率和置换体积比变化规律

驱替效率( $\eta$ )为注入气体波及范围内  $\text{CH}_4$  驱替量与该范围内  $\text{CH}_4$  总吸附量之比 , 可以定量反映驱替效果。图 8 为不同温度下  $\text{CH}_4$  驱替效率随超临界  $\text{CO}_2$  压力变化曲线。从图中可以看出 , 在同一温度条件下 , 随着注气压力增加 ,  $\text{CH}_4$  驱替效率曲线呈线性上升趋势 ; 温度越高 , 曲线斜率越大。当超临界  $\text{CO}_2$  注入压力从 8 MPa 增至 12 MPa 时 ,  $35^\circ\text{C}$  时 , 驱替效率增长了  $17.2\%$  ;  $55^\circ\text{C}$  时 , 驱替效率增长了  $22.94\%$ 。随着超临界  $\text{CO}_2$  注入压力增加 ,  $\text{CH}_4$  分压降低 , 吸附态  $\text{CH}_4$  不断从煤基质表面解吸、扩散至基质裂隙 , 并且高压  $\text{CO}_2$  注入促进煤中孔隙扩展、连通 , 游离态  $\text{CH}_4$  扩散速率增加 , 因此  $\text{CH}_4$  驱替效率增加。

从图 8 中还可以看出 , 恒定超临界  $\text{CO}_2$  注入压

力条件下，温度每升高10℃，驱替效率平均升高8%。这主要是由于温度升高促进吸附态CH<sub>4</sub>解吸，游离态CH<sub>4</sub>增多，CH<sub>4</sub>驱替效率升高。

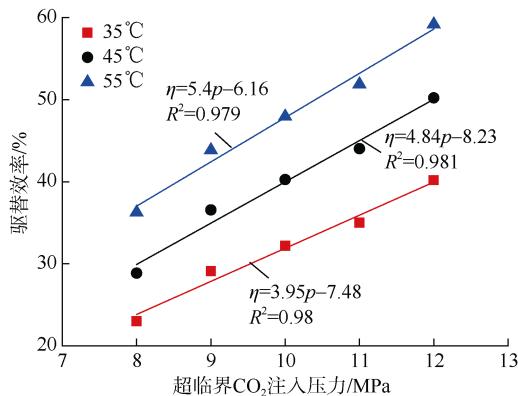


图8 不同温度下CH<sub>4</sub>驱替效率曲线

Fig.8 Curve of CH<sub>4</sub> displacement efficiency at different temperatures

置换体积比( $\zeta$ )为超临界CO<sub>2</sub>吸附量与CH<sub>4</sub>产出量之比，可以反映试件中超临界CO<sub>2</sub>对CH<sub>4</sub>的竞争吸附能力。图9为不同温度条件下置换体积比随超临界CO<sub>2</sub>注入压力变化规律。从图中可以得出，在同一温度下，随着注入压力增加，置换体积比呈现线性递减趋势。35℃时，当注入压力从8 MPa增至12 MPa，置换体积比减小了1.21；55℃时，置换体积比减小了0.39，表明随着超临界CO<sub>2</sub>注入压力的增大，CH<sub>4</sub>的驱替效果越明显。这主要由于随着注入压力的增大，煤样内孔隙空间得到进一步拓展，原有CH<sub>4</sub>吸附平衡被打破，CH<sub>4</sub>驱替量增多；同时注入压力的升高促进了超临界CO<sub>2</sub>的吸附，驱替置换效果更明显。从图9还可以看出，在相同注入压力条件下，随着温度升高，曲线逐渐平缓，置换体

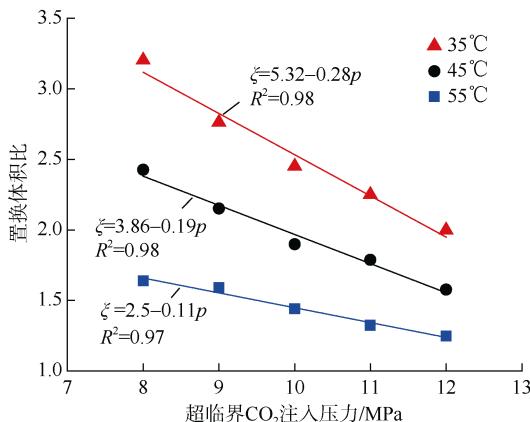


图9 不同温度下超临界CO<sub>2</sub>置换体积比随注气压力变化曲线

Fig.9 Variation of the supercritical displaced CO<sub>2</sub> volume ratio with the injected gas pressure at different temperatures

积比均匀降低，温度每升高10℃，当超临界CO<sub>2</sub>注入压力为8 MPa时，置换体积比平均下降0.79；当注入压力为12 MPa时，置换体积比平均下降0.38，总体平均下降0.5。

## 5 结论

a. 原煤试件中注入超临界CO<sub>2</sub>后，其渗透率为10<sup>-4</sup> μm<sup>2</sup>量级，在恒定温度条件下，随着注入压力增加，煤样渗透率基本呈线性上升趋势。相同注入压力条件下，随着温度升高，煤样渗透率逐渐降低，降低幅度逐渐减小。

b. 在同一温度条件下，随着注入压力增加，超临界CO<sub>2</sub>吸附量总体呈增加趋势，但增加梯度先减小后增大，当吸附压力为11 MPa时曲线出现拐点。在相同压力条件下，温度升高，吸附量逐渐减小，温度每升高10℃，吸附量平均减小11.43 cm<sup>3</sup>/g。

c. 超临界CO<sub>2</sub>注入压力和温度是CH<sub>4</sub>驱替量的主要影响因素。在同一温度条件下，超临界CO<sub>2</sub>注入压力从8 MPa增至12 MPa，CH<sub>4</sub>驱替量平均增长了0.076 cm<sup>3</sup>/g，CH<sub>4</sub>驱替效率平均增加了20%，超临界CO<sub>2</sub>置换体积比呈线性递减趋势，平均下降了0.82。相同注入压力条件下，温度每升高10℃，驱替效率平均增加8%，置换体积比平均下降0.5。

## 参考文献

- [1] 王公达, REN Tingxiang, 齐庆新, 等. 吸附解吸迟滞现象机理及其对深部煤层气开发的影响[J]. 煤炭学报, 2016, 41(1): 49–56.  
WANG Gongda ,REN Tingxiang ,QI Qingxin ,et al. Mechanism of adsorption-desorption hysteresis and its influence on deep CBM recovery[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(1): 49–56.
- [2] 梁冰, 孙可明. 低渗透煤层气开采理论及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [3] REUCROFT P J, PATEL H. Gas-induced swelling in coal[J]. Fuel, 1986, 65(6): 816–820.
- [4] REUCROFT P J, SETHURAMAN A R. Effect of pressure on carbon dioxide induced coal swelling[J]. Energy & Fuel, 1987, 1(1): 72–75.
- [5] 吴世跃, 赵文. 含吸附煤层气煤的有效应力分析[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(10): 1674–1678.  
WU Shiyue, ZHAO Wen. Analysis of effective stress in adsorbed methane-coal system[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24(10): 1674–1678.
- [6] 刘世奇, 王恬, 杜艺, 等. 超临界CO<sub>2</sub>对烟煤和无烟煤化学结构的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2018, 46(5): 19–25.  
LIU Shiqi ,WANG Tian ,DU Yi ,et al. The effects of supercritical CO<sub>2</sub> on the chemical structure of bituminous coal and anthra-

- cite[J]. Coal Geology & Exploration , 2018 , 46(5) : 19–25.
- [7] 桑树勋. 二氧化碳地质存储与煤层气强化开发有效性研究述评[J]. 煤田地质与勘探 , 2018 , 46(5) : 1–9.
- SANG Shuxun. Research review on technical effectiveness of CO<sub>2</sub> geological storage and enhanced coalbed methane recovery[J]. Coal Geology & Exploration , 2018 , 46(5) : 1–9.
- [8] SIEMONS N , BUSCH A. Measurement and interpretation of supercritical CO<sub>2</sub> sorption on various coals[J]. International Journal of Coal Geology , 2007 , 69(4) : 229–242.
- [9] HOL S , PEACH C J , SPIERS C J. A new experimental method to determine the CO<sub>2</sub> sorption capacity of coal[J]. Energy Procedia , 2011 , 4 : 3125–3130.
- [10] GENSTERBLUM Y , MERKEL A , BUSCH A , et al. High-pressure CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture[J]. International Journal of Coal Geology , 2013 , 118 : 45–57.
- [11] WU D , LIU X , LIANG B , et al. Experiments on displacing methane in coal by injecting supercritical carbon dioxide[J]. Energy & Fuels , 2018 , 32(12) : 12766–12771.
- [12] 刘会虎, 吴海燕, 徐宏杰, 等. 沁水盆地南部深部煤层超临界CO<sub>2</sub>吸附特征及其控制因素[J]. 煤田地质与勘探 , 2018 , 46(5) : 37–42.
- LIU Huihu , WU Haiyan , XU Hongjie , et al. Supercritical CO<sub>2</sub> adsorption characteristics and their control factors in deep-seated coal seams in southern Qinshui basin[J]. Coal Geology & Exploration , 2018 , 46(5) : 37–42.
- [13] KUTCHKO B G , GOODMAN A L , ROSENBAUM E , et al. Characterization of coal before and after supercritical CO<sub>2</sub> exposure via feature relocation using field-emission scanning electron microscopy[J]. Fuel , 2013 , 107 : 777–786.
- [14] 刘长江, 张琨, 宋璠. CO<sub>2</sub>地质埋藏深度对高阶煤孔隙结构的影响[J]. 煤田地质与勘探 , 2018 , 46(5) : 32–36.
- LIU Changjiang , ZHANG Kun , SONG Fan. Influences of burial depth on pore structure of high-rank coal during the CO<sub>2</sub> storage process[J]. Coal Geology & Exploration , 2018 , 46(5) : 32–36.
- [15] ZHANG Y , LEBEDEV M , SARMADIVALEH M , et al. Swelling-induced changes in coal microstructure due to supercritical CO<sub>2</sub> injection[J]. Geophysical Research Letters , 2016 , 43(17) : 9077–9083.
- [16] PERERA M S A , RANJITH P G , VIETE D R. Effects of gaseous and super-critical carbon dioxide saturation on the mechanical properties of bituminous coal from the southern Sydney basin[J]. Applied Energy , 2013 , 110 : 73–81.
- [17] RANATHUNGA A S , PERERA M S A , RANJITH P G , et al. Super-critical CO<sub>2</sub> saturation-induced mechanical property alterations in low rank coal : An experimental study[J]. Journal of Supercritical Fluids , 2016 , 109 : 134–140.
- [18] DUTKA B , KUDASIK M , POKRYSZKA Z , et al. Balance of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption in a coal briquette[J]. Fuel Processing Technology , 2013 , 106 : 95–101.
- [19] LEE H H , KIM H J , SHI Y , et al. Competitive adsorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture on dry and wet coal from subcritical to supercritical conditions[J]. Chemical Engineering Journal , 2013 , 230 : 93–101.
- [20] TOPOLNICKI J , KUDASIK M , DUTKA B. Simplified model of the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption process[J]. Fuel Processing Technology , 2013 , 113 : 67–74.
- [21] 孙可明, 吴迪, 粟爱国, 等. 超临界 CO<sub>2</sub>作用下煤体渗透性与孔隙压力-有效体积应力-温度耦合规律实验研究[J]. 岩石力学与工程学报 , 2013 , 32(增刊 2) : 3760–3767.
- SUN Keming , WU Di , SU Aiguo , et al. Coupling experimental study of coal permeability with pore pressure-effective volume stress-temperature under supercritical carbon dioxide action[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering , 2013 , 32(S2) : 3760–3767.
- [22] RANATHUNGA A S , PERERA M S A , RANJITH P G , et al. A macro-scale experimental study of sub- and super-critical CO<sub>2</sub> flow behaviour in Victorian brown coal[J]. Fuel , 2015 , 158 : 864–873.
- [23] RANATHUNGA A S , PERERA M S A , Ranjith P G , et al. Super-critical carbon dioxide flow behaviour in low rank coal : A meso-scale experimental study[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization , 2017 , 20 : 1–13.
- [24] VISHAL V , SINGH T N. A Laboratory investigation of permeability of coal to supercritical CO<sub>2</sub>[J]. Geotechnical & Geological Engineering , 2015 , 33(4) : 1009–1016.
- [25] VISHAL V. In-situ disposal of CO<sub>2</sub> : Liquid and supercritical CO<sub>2</sub> permeability in coal at multiple down-hole stress conditions[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization , 2017 , 17 : 235–242.
- [26] YANG T , NIE B , YANG D , et al. Experimental research on displacing coalbed methane with supercritical CO<sub>2</sub>[J]. Safety Science , 2012 , 50(4) : 899–902.
- [27] 梁卫国, 张倍宁, 韩俊杰, 等. 超临界 CO<sub>2</sub>驱替煤层 CH<sub>4</sub>装置及实验研究[J]. 煤炭学报 , 2014 , 39(8) : 1511–1520.
- LIANG Weiguo , ZHANG Beining , HAN Junjie , et al. Experimental study on coalbed displacement and recovery by supercritical carbon dioxide injection[J]. Journal of China Coal Society , 2014 , 39(8) : 1511–1520.
- [28] 中国煤炭工业协会. 煤的高压等温吸附实验方法容量法 : GB/T 19560—2008[S]. 北京 : 中国标准出版社 , 2008.
- [29] 李志强, 鲜学福, 隆晴明. 不同温度应力条件下煤体渗透率实验研究[J]. 中国矿业大学学报 , 2009 , 38(4) : 523–527.
- LI Zhiqiang , XIAN Xuefu , LONG Qingming. Experiment study of coal permeability under different temperatures and stresses[J]. Journal of China University of Mining and Technology , 2009 , 38(4) : 523–527.
- [30] National Institute of Standards and Technology. NIST chemistry webbook , SRD 69[EB/OL][2018-07-12]. <https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?ID=C124389&Action=Page>.
- [31] 吴迪, 孙可明, 肖晓春, 等. 块状型煤中甲烷的非等温吸附-解吸实验研究[J]. 中国安全科学学报 , 2012 , 22(12) : 122–126.
- WU Di , SUN Keming , XIAO Xiaochun , et al. Experimental study on methane nonisothermal adsorption on and desorption from block briquette[J]. China Safety Science Journal , 2012 , 22(12) : 122–126.