



移动扫码阅读

DOI: 10.13347/j.cnki.mkaq.20240099

张瑞荣, 李宏, 戴靠山, 等. 深部煤层封存 CO₂ 过程热-流-固-化相互作用机制数值模拟研究[J]. 煤矿安全, 2025, 56(4): 26-36.

ZHANG Ruirong, LI Hong, DAI Kaoshan, et al. Numerical simulation study on thermo-hydro-mechanical-chemical interaction mechanism during CO₂ storage in deep coal seams[J]. Safety in Coal Mines, 2025, 56(4): 26-36.

深部煤层封存 CO₂ 过程热-流-固-化 相互作用机制数值模拟研究

张瑞荣^{1,2}, 李宏^{1,2}, 戴靠山², 周辉³, 赵瑜¹

(1.大连理工大学建设工程学院, 辽宁大连 116024; 2.四川大学深地科学与工程教育部重点实验室, 四川成都 640065;
3.中国科学院武汉岩土力学研究所岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北武汉 430071)

摘要: 为了研究煤层注入 CO₂ 后, 多元气体、水以及煤岩间物理化学作用对于注 CO₂ 提高煤层气采收率 (CO₂-ECBM) 工程的影响, 基于二元气体竞争吸附、渗流扩散、气体溶解以及矿物溶解沉淀动力学特征, 建立 CO₂-ECBM 的热-流-固-化耦合模型; 使用 CMG-GEM 进行数值模拟研究, 分析不同耦合方式下, 注入策略以及地下水环境对气体吸附量、渗透率和无机矿物组分溶解沉淀的影响。结果表明: 热-流-固-化耦合模型更为准确描述了气体在深部煤层中的运移行为; CO₂ 注入后发生竞争吸附, 注入井周围渗透率迅速降低, 未被影响区域略微增加; 在压力作用下, CO₂ 溶解在水中, 地下水酸性增强, 不同地下水环境下无机矿物溶解沉淀行为不同, 尤其是碳酸盐矿物, 如白云石, 由于 Mg²⁺ 存在抑制溶解, 可能造成孔道堵塞降低驱替效率。

关键词: CO₂-ECBM; 热-流-固-化耦合模型; 渗透率; 矿物溶解沉淀; CO₂ 封存

中图分类号: TD712

文献标志码: A

文章编号: 1003-496X(2025)04-0026-11

Numerical simulation study on thermo-hydro-mechanical-chemical interaction mechanism during CO₂ storage in deep coal seams

ZHANG Ruirong^{1,2}, LI Hong^{1,2}, DAI Kaoshan², ZHOU Hui³, ZHAO Yu¹

(1.School of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2.Key Laboratory of Deep Earth Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 640065, China; 3.State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: In order to study the effects of physical and chemical interactions between multiple gases, water and coal rock after CO₂ injecting in coal seams on the CO₂-injected enhanced coalbed methane recovery (CO₂-ECBM) project, based on the dynamic characteristics of binary gas competitive adsorption, seepage diffusion, gas dissolution and mineral dissolution and precipitation, a thermo-hydro-mechanical-chemical coupling model of CO₂-ECBM was established. CMG-GEM was used for numerical simulation study to analyze the effects of injection strategies and groundwater environment on gas adsorption capacity, permeability and dissolution and precipitation of inorganic mineral components under different coupling methods. The results show that the coupled thermo-hydro-mechanical-chemical model can describe the gas migration behavior in deep coal seams more accurately. After CO₂ injection, competitive adsorption occurs, and the permeability around the injection well decreases rapidly, while the unaffected area increases slightly. Under the action of pressure, CO₂ dissolves in water, increasing the acidity of groundwater. The dissolution and precipita-

收稿日期: 2024-01-19 修回日期: 2024-03-16 责任编辑: 兰莹

基金项目: 深地科学与工程教育部重点实验室(四川大学)开放基金资助项目(DESEYU202303); 岩土力学与工程国家重点实验室(武汉岩土所)开放基金资助项目(SKLGME021021)

作者简介: 张瑞荣(1999—), 男, 福建三明人, 硕士研究生, 研究方向为 CO₂-ECBM 多场耦合数值模拟。E-mail: 869006533@mail.dlut.edu.cn

tion behavior of inorganic minerals in different groundwater environments is different, especially for carbonate minerals such as dolomite. Due to the inhibition of dissolution by Mg^{2+} , pore blockage may be caused and displacement efficiency may be reduced.

Key words: CO_2 -ECBM; thermo-hydro-mechanical-chemical coupling model; permeability; mineral dissolution and precipitation; CO_2 sequestration

随着世界经济的复苏,近年对化石能源需求总量又有所反弹^[1]。就煤炭来说,其需求比所有可再生能源总和还高出 60%。煤炭燃烧过程中释放的 CO_2 气体,是地球大气温室效应的罪魁祸首之一。使用清洁能源以减少温室气体排放,是世界各国的共同愿景^[2-3]。注入 CO_2 提高煤层气的回收率,即 CO_2 -ECBM 技术,不仅可以缓解温室气体排放,而且可以强化甲烷产出^[4-5]。 CO_2 注入过程涉及温度和压力变化下,煤、水与多组分气体相互作用的演变机制;主要包括气体吸附、多相流动、储层渗透特性改变、地球化学演化等物理化学变化。然而,迄今尚未形成明晰的科学理论来描述气-水-煤岩相互作用中的物理化学过程,用以指导深部 CO_2 -ECBM 工程对应这部分机制的量化设计。地质化学机制所造成的储层行为预测的不确定性,也成为制约 CO_2 -ECBM 在深部应用的技术瓶颈障碍之一。

为了研究煤层封存 CO_2 ,许多学者开展了实验测试和数值模拟。张松航等^[6]通过低温液氮和 CO_2 吸附试验对沁水盆地高阶煤试样进行孔隙结构和气体吸附试验,发现 CO_2 的吸附能力强于 CH_4 ,并且煤中超微孔是气体赋存的主要场所;赵楷棣等^[7]为了研究 CO_2 注入过程中煤岩各向异性膨胀规律,采用 Langmuir 模型拟合注入压力与膨胀应变之间的关系,发现体积应变随时间成阶段性演化,煤岩吸附 CO_2 初期阶段以内部膨胀为主,应变变化曲线与内部各向异性三维结构有关;凡永鹏等^[8]为了分析煤储层特征对 CO_2 -ECBM 工程的影响,基于非等温吸附和渗流扩散等特征,构建了热-流-固耦合模型,探讨不同初始储层温度以及渗透率对于 CH_4 生产速率和 CO_2 封存速率的影响;LIU 等^[9]在此基础上,研究了地球化学反应对 ECBM 工程的影响,通过模拟化学离子运移和矿物在地层水中的溶解,提出 AHTMC(Adsorption-Hydro-Thermo-Mechanical-Chemical)模型,并通过室内煤样实验验证了模拟结果的准确性,模拟结果显示, CO_2 注入使得 CH_4 吸附量降低,产量增加,当 CO_2 突破生产井后, CO_2 的封存速率降低。通过以上分析可知,学者们已经在化学反应方面

做了相关模拟。但由于煤中矿物种类复杂,通过 COMSOL-PDE 进行多场耦合数值模拟所建立的偏微分方程,在形式上庞大繁琐涉及参数众多,模拟煤中无机矿物地球化学反应处于起步阶段,对于矿场规模现场深部煤层项目预测产量可能会有一些偏差。亟须针对工艺过程所涉及的热-流-固-化相互作用机制,继续深入开展数值模拟研究。

考虑到实验室提供的条件往往无法直接测试原位缓慢的地质化学过程,为了进一步探究深部 CO_2 埋存过程中的多种物理化学作用,使用 CMG-GEM 数值模拟软件,通过考虑气体竞争吸附、煤岩热胀冷缩、地球化学等过程,建立多场耦合数值模拟模型;针对沁水盆地深部煤层气藏构建二维简化模型,研究 CO_2 长期封存涉及的潜在机理。首先,分析注入过程所涉及的主要物理化学作用,如竞争吸附,热胀冷缩,地球化学等,以数学模型进行表示;然后,提出考虑上述过程的渗透率变化模型,揭示煤层注入 CO_2 后,在物理化学作用下,煤层割理和裂隙的渗透率演化特征;最终,通过敏感性分析,讨论注气压力和地下水环境变化对 CO_2 封存的影响。

1 CO_2 -ECBM 物理化学过程的数学模型

CMG-GEM 是一款油藏数值模拟软件,其中 GEM 模块是专门适用于模拟复杂相态、组分以及化学驱的非常规油气藏求解器。GEM 组分模拟器集成了渗流力学、地质力学及地球化学功能,在同一个软件中即可实现热-流-固-化相结合的综合模拟。作为商业化工程应用软件,GEM 具有其他软件(譬如 COMSOL 等)不具备的功能,可用于矿场规模 CO_2 -ECBM 的模拟研究。因此,针对深部煤层封存 CO_2 过程中涉及的物理化学变化,为模拟预测 CO_2 注入对煤层的一些长期影响,采用 GEM 对该过程进行模拟研究。

1.1 气体吸附与扩散

气体吸附于煤基质的孔隙壁。传统上,该机制一般被认为属于物理吸附。按照单分子层吸附的假定,此过程的模型通常采用 Langmuir 等温曲线公式,表达式如下:

$$\omega_i = \frac{V_L p}{p_L + p} \quad (1)$$

式中： ω_i 为在储层压力为 p 的条件下，单位质量的煤对气体组分 i 的吸附体积量， m^3/kg ； i 为气体组分； p 为储层压力，Pa； V_L 为单位质量的煤对 i 组分气体在压力足够大时所能达到的最大吸附体积， m^3/kg ； p_L 为 i 组分气体的 Langmuir 压力，即对应 1/2 最大吸附量的储层压力，Pa。

实际上，深部煤层中气态 CO_2 在高温高压下已经转变为超临界态，超临界与气态 CO_2 流体性质迥异，其黏度、分子间作用力接近气态，而密度与液态相近。导致使用 Langmuir 单分子层理论，不能充分反映超临界 CO_2 的吸附特征^[10]。目前，GEM 软件暂只支持 Langmuir 等温吸附模型，致使模拟结果准确性尚有提高空间。但通过 Peng-Robinson 方程，对超临界 CO_2 的黏度、密度进行计算，且考虑 Henry 方程的溶解效应，从另一方面看，符合实际的程度也有所改善。

CO_2 -ECBM 过程涉及 CO_2 和 CH_4 之间的竞争吸附，需要在多组分形式下对 Langmuir 方程进行修正。拓展的 Langmuir 方程如下所示^[11-12]：

$$\omega_i = \omega_{i,\max} \left(\frac{y_g^i p / p_L^i}{1 + \sum_j y_g^j p / p_L^j} \right) \quad (2)$$

式中： $\omega_{i,\max}$ 为单位质量煤对气体组分 i 的最大吸附量， m^3/kg ； y_g^i 为气相中 i 组分所占的摩尔分数。

气体在基质中的扩散满足 Fick 定律。扩散通量计算如下^[13]：

$$Q = (V_m / t_i) F(S_g) [C_{k,m} - C_{k,f}] \quad (3)$$

$$t_i = \frac{1}{\gamma \text{shape}} \quad (4)$$

式中： Q 为扩散通量， kg/s ； V_m 为基质体积， m^3 ； t_i 为扩散时间，s； $F(S_g)$ 为裂缝含气饱和度； $C_{k,m}$ 为基质中扩散物质的质量浓度， kg/m^3 ； $C_{k,f}$ 为裂缝中扩散物质的质量浓度， kg/m^3 ；shape 为 G-K (Gilman-Kazemi) 形状因子^[14]； γ 为裂缝间距，m。

1.2 气体溶解

液相中气体溶解通常使用 Henry 定律描述，假设组分在气相和水相中的逸度相等，气相和水相处于热力学平衡，对于不同气体组分的逸度使用 Henry 定律进行计算，Henry 定律中的 Henry 常数根据 Peng-Robinson 流体状态方程计算得出^[15-16]。

$$f_{ig} - f_{iw} = 0 \quad (5)$$

$$f_i = x_i H \quad (6)$$

$$\ln(H) = \ln(\alpha) + \frac{\beta(p - p_{\text{ref}})}{RT} \quad (7)$$

式中： f_{ig} 、 f_{iw} 分别为气相、液相组分 i 的逸度； x_i 为组分 i 在液相中的组成； H 为亨利常数，Pa； α 为组分是否可溶于水， $\alpha=0$ 时则不溶于水； β 为组分 i 在无限稀释水时的摩尔体积， L/mol ； p_{ref} 为组分 i 的 Henry 常数参考压力，Pa； T 为绝对温度，K； R 为气体常数，取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

1.3 矿物溶解沉淀动力学

影响化学反应速率的基本因素是反应物浓度以及温度。气体与溶液间的化学反应速率一般使用 Arrhenius 方程进行描述^[17]。对于煤中无机矿物与煤层水化学反应，使用过渡态理论用以描述中间过程能更详细地解释反应机理^[18-19]。Arrhenius 方程主要考虑温度及反应物浓度对于化学反应速率的影响，由于参数较少、形式简单，可在实验室测量速率常数，通过拟合而建立模型：

$$r = F \exp \left[-\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \right] \prod_{i=1}^n c_i^{a_i} \quad (8)$$

式中： r 为反应速率， $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ； F 为指前因子，其单位取决于总反应幂次； E_a 为活化能， J/mol ； c_i 为反应物的质量摩尔浓度， mol/kg ； n 为反应物的总数； a_i 为反应物的反应级数，被定义为速率方程中各浓度项的幂次之和，反应级数越大，表示浓度对反应速率影响越大。

过渡态理论对 Arrhenius 方程的指前因子进行修正，并且使用 Gibbs 活化自由能代替反应活化能，对于 Arrhenius 方程中的经验参数给出了更为具体的物理意义：

$$r = \text{sgn} \left[1 - \left(\frac{J}{K_{\text{eq}}} \right) \right] \hat{A} S_w \left[k_0 + \sum_{i=1}^n k_i c_i^{a_i} \right] \left| 1 - \left(\frac{J}{K_{\text{eq}}} \right) \right|^{\xi_1 \xi_2} \quad (9)$$

$$\hat{A} = \hat{A}_0 \frac{N_m}{N_{m0}} \quad (10)$$

$$k_0 = k_0^* \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (11)$$

式中： J 为活度积， $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，在过渡态理论中，活度积是指在一个化学反应的过渡态中，各个反应物的活度的乘积； K_{eq} 为化学平衡系数， $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ；当 $J < K_{\text{eq}}$ 时，反应向正向进行，反之

则向逆反应方向进行； \hat{A} 、 \hat{A}_0 分别为反应当前时刻和初始时刻的单位体积矿物的反应表面积， m^2/m^3 ； N_m 、 N_{m0} 为反应当前和初始的矿物物质的量， mol ； S_w 为含水饱和度； k_0 为标准过渡态理论反应常数； k_0^* 为参考值，不同反应初始参考值不同； k_i 为反应过程中液相以及 EOS 状态方程涉及各组分的过渡态理论反应常数； ξ 、 ς 为反应相关指数，由实验给出，通常取值为 1； T_0 为初始温度。

1.4 渗透率演化

CO_2 注入后会吸附在煤基质中，造成膨胀；基质膨胀又会挤压裂缝，导致裂缝趋向闭合效应，影响渗透特性。强化煤层气产出的实际工程中，注入气体压力往往大于储层初始压力，由于有效应力改变导致煤岩发生变形。并且，气体吸脱附及化学反应都会改变温度，进而导致煤岩发生热胀冷缩，孔隙率演化应综合考虑以上因素。常用的 Palmer-Mansoori 模型仅考虑基质吸收收缩膨胀和有效应力的影响，忽略了矿物溶解沉淀以及热效应所引起渗透率改变^[20]。因此，研究对地质化学和热效应进行修正，新增添 2 种作用，即增添矿物溶解或沉淀、煤岩热胀冷缩，同时引起孔隙率变化。然后，通过 Kozeny-Carman 方程，得到绝对渗透率变化模型^[21]：

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = e^{C_f(p-p_0)} + \frac{1}{\varphi_0} \left(1 - \frac{K}{M} \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \frac{\varepsilon_{Lj} y_{\text{ref},j} p_0 / p_{Lj}}{1 + p_0 \sum_{k=1}^n y_{\text{ref},k} / p_{Lk}} - \sum_{j=1}^n \frac{\varepsilon_{Lj} y_j p / p_{Lj}}{1 + p \sum_{k=1}^n y_k / p_{Lk}} \right) \quad (12)$$

$$\varphi = \left[\varphi^* - \sum_{j=1}^{n_m} \left(\frac{N_j}{\rho_j} - \frac{N_j^0}{\rho_j} \right) \right] [1 + C_\varphi (p - p^*) - \alpha_T (T - T_{\text{ref}})] \quad (13)$$

$$\frac{k}{k_0} = \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^3 \cdot \left(\frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^2 \quad (14)$$

式中： φ 为孔隙率； φ^* 为没有考虑矿物溶解沉淀时的参考孔隙率； φ_0 为初始孔隙率； C_f 为裂缝单位体积压缩系数， Pa^{-1} ； K 为体积模量， Pa ； M 为轴向变形模量， Pa ； ε_L 为无限压力下的应变； $y_{\text{ref},j}$ 、 $y_{\text{ref},k}$ 为不同气体组成； n 为吸附气体组分数量； N_j 为矿物 j 的物质的量， mol ； N_j^0 为初始时刻物质的量， mol ； ρ_j 为矿物密度， m^3/kg ； C_φ 为岩石压缩系数， Pa^{-1} ； p^* 为参考压力， Pa ； T_{ref} 为参考温度， K ； α_T 为岩石有效热膨胀系数， $1/\text{K}$ ； k 为渗

透率， m^2 ； k_0 为初始渗透率， m^2 。

1.5 非达西流动

通过式 (14) 得到了煤层渗透率与孔隙率之间的变化关系。研究认为，储层中的流体在裂隙中的流动为层流，符合达西定律：

$$v = \frac{k}{\mu} \nabla p \quad (15)$$

式中： v 为渗流速度， m/s ； k 为绝对渗透率， m^2 ； μ 为流体的动力黏度系数， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ； ∇p 为储层渗流场的压力梯度， Pa/m 。

对于低渗透率的煤层，气体在裂隙中的流动特征与液体不同，气体在煤岩孔道壁界面处不产生吸附薄层。当气体分子的平均自由程接近流动的孔隙尺寸时，气体分子的流速在孔道壁和孔道中心无明显区别，气体分子扩散过程不受碰撞，这种现象被称为滑脱 (Klinkenberg) 效应^[22-23]。

滑脱效应的存在有利于增加煤岩的渗透率，此时对于低压区的气体流动的渗透率需要修正：

$$k_{g,\text{eff}} = k \left(1 + \frac{P_{\text{kklbrg}}}{p} \right) \quad (16)$$

式中： $k_{g,\text{eff}}$ 为修正后的气体有效渗透率， m^2 ； P_{kklbrg} 为气体的 klinkenberg 因子， Pa 。

2 储层模型和模拟方案

2.1 地理模型

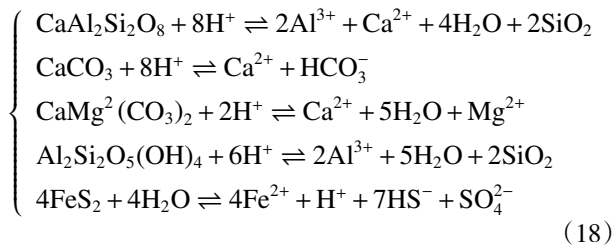
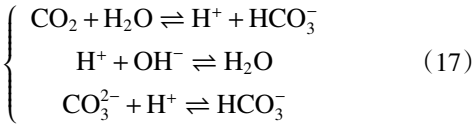
研究区域位于山西省沁水盆地南部柿庄北区块，模型的基础地质条件根据 SX018-5V 井进行设置。该井属于非参数井，部分参数及储层资料将参考 SX-018 井和 SX-27 井^[24]。数值模型的相关参数见表 1。

深部煤层往往有地层水存在，部分 CO_2 溶解在水中与水发生化学反应生成碳酸溶液，此过程涉及的液体反应方程式，见式 (17)；之后，碳酸与煤的无机矿物组分发生化学反应，导致煤的孔隙结构发生变化，反过来又影响气体吸附能力及存储。溶解后的金属阳离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等，随着地下水在储层孔裂隙中运移，一部分在其他位置富集后，可能重新生成沉淀造成孔喉堵塞，损害储层渗透率；还有可能存在一小部分有害元素流动到地下水环境中造成环境污染。

研究设置煤中 5 种常见的无机矿物，分别是钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、方解石 (CaCO_3)、白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、高岭石 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 以及黄铁矿 (FeS_2)。对应的化学反应如下：

表 1 数值模型的相关参数
Table 1 Related parameters of numerical model

参数	取值	参数	取值
储层深度/m	1 040	无限压力下体积应变(CO ₂ /CH ₄)	0.013 0/0.008 5
初始储层压力/MPa	10	朗缪尔压力(CO ₂ /CH ₄)/kPa	1 580/2 000
初始储层温度/K	298.15	朗缪尔体积常数(CO ₂ /CH ₄)/(m ³ ·kg ⁻¹)	1.251/1.669
煤层厚度/m	5.0	比热容/(J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1 350
i/j/k方向裂缝间距/m	0.5	热膨胀系数/K ⁻¹	8.76×10 ⁻⁸
初始孔隙度(基质/裂缝)	0.05/0.01	热传导系数/(J·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.191
i/j/k方向基质初始渗透率/10 ⁻³ μm ²	4.935×10 ⁻³	扩散时间(CO ₂ /CH ₄)/d	3/9
i/j/k方向裂缝初始渗透率/10 ⁻³ μm ²	0.493 5/0.493 5/1.974	初始含气量(CO ₂ /CH ₄)	0.01/0.99
初始含水饱和度(基质/裂缝)	0.05/0.8	初始pH	5.71
杨氏模量/kPa	1.85×10 ⁶	水的黏度/cp	0.896
泊松比	0.25	克林肯伯格系数/kPa	10
煤密度/(kg·m ⁻³)	1 470	井深度/m	1 045
岩石压缩系数/kPa ⁻¹	5.6×10 ⁻⁷	相对粗糙度	0.001
裂缝岩石压缩系数/kPa ⁻¹	5.6×10 ⁻⁷	井半径/m	0.1



通过 CMG 内置的 CCS PrecessWizzard 功能, 进行地下水文化学模块的设置。分别通过 Arrhenius 方程和 TST 理论, 计算化学反应速率。深部地层水往往是卤水, 使用 Na⁺浓度定义地层水的矿化度, 计算 CO₂ 在水中的溶解。反应参数源于 PHREEQC 反应数据库。使用 GEM 数值模拟化学反应以及煤层封存 CO₂ 的可行性, 该方法已在页岩气开采等其他非常规油气藏封存领域被证实^[25]。化学反应动力学相关参数见表 2。

表 2 化学反应动力学相关参数
Table 2 Related parameters of chemical reactive dynamics

参数	取值	参数	取值
钙长石反应表面积/(m ² ·m ⁻³)	2 760.29	Na ⁺ 初始溶液质量分数/10 ⁻⁶	30 000
方解石反应表面积/(m ² ·m ⁻³)	2 709.95	Ca ²⁺ 初始溶液质量分数/10 ⁻⁶	500
白云石反应表面积/(m ² ·m ⁻³)	2 864.96	Mg ²⁺ 初始溶液质量分数/10 ⁻⁶	250
高岭石反应表面积/(m ² ·m ⁻³)	2 594.05	Al ³⁺ 初始溶液质量分数/10 ⁻⁶	0.5
黄铁矿反应表面积/(m ² ·m ⁻³)	5 011.15	Fe ²⁺ 初始溶液质量分数/10 ⁻⁶	30
钙长石活化能/(J·mol ⁻¹)	17 800	钙长石初始体积分数/%	1.76
方解石活化能/(J·mol ⁻¹)	23 500	方解石初始体积分数/%	0.88
白云石活化能/(J·mol ⁻¹)	52 200	白云石初始体积分数/%	0.88
高岭石活化能/(J·mol ⁻¹)	22 200	高岭石初始体积分数/%	0.88
黄铁矿活化能/(J·mol ⁻¹)	90 900	黄铁矿初始体积分数/%	0.88

2.2 数值模拟方案

由于三维模拟计算时间长, 地球化学反应与煤储层中流体运移、物质运输的耦合关系, 将导致计算效率低、精度差。基于 CMG 软件, 构建了经典五点开采煤储层模型。考虑到模型的对称性, 选取右上 1/4 进行模拟, 数值模型示意图如图 1 所示。

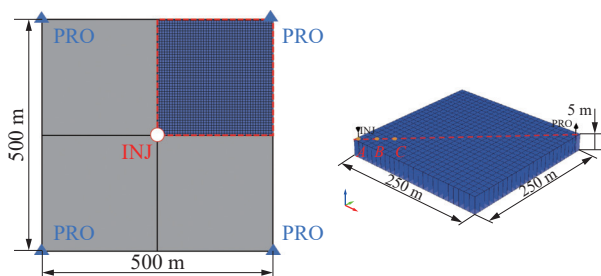


图 1 数值模型示意图

Fig.1 Simulation model

模型尺寸为 $250\text{ m} \times 250\text{ m} \times 5\text{ m}$ ，共 1 层，网格尺寸为 $10\text{ m} \times 10\text{ m} \times 5\text{ m}$ ，共 625 个格子。于模型左下角设置注入井，右上角设置生产井。根据生产井、注入井操作情况，设置边界条件。其中注入井条件为最大井底压力 (BHP) 12 MPa，地表产气率 (STG) $5\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 。生产井条件为最小井底压力 0.2 MPa，最大表面产水率 $200\text{ m}^3/\text{d}$ 。注入井与生产井之间对角线上设置了 $A(0, 0)$ 、 $B(30, 30)$ 、 $C(50, 50)$ 3 点作为观测点，分析不同位置储层特性变化，模拟时间设置为 3 000 d。

研究比较了流-固、热-流-固、热-流-固-化 3 种不同耦合情况，对 CO_2 -ECBM 工程模拟结果的影响。分别从气体吸附量、渗透率比值变化情况，分析深部煤层中温度-气-水-煤岩之间相互作用影响储层演化的规律。另外，通过敏感性参数分析，研究注入策略以及初始水文条件对于 CO_2 -ECBM 工程的影响，从而保障后续实际工程设计和管理的确定性程度。

3 结果与讨论

3.1 流-固、热-流-固和热-流-固-化耦合关系差异

3.1.1 CH_4 吸附量变化

不同耦合模型下 CH_4 吸附量分布如图 2 所示。

由图 2(a)可知：3 000 d 后，煤层平均吸附态 CH_4 浓度由 $1\,296.15\text{ mol}/\text{m}^3$ 降低至 $1\,195.15\text{ mol}/\text{m}^3$ ；吸附态 CH_4 最低浓度出现在注入井井底，大小为 $0.05\text{ mol}/\text{m}^3$ ；不仅注入井周围吸附态 CH_4 浓度降低，生产井周围浓度也略有降低，生产井井底 CH_4 浓度在 3 000 d 后仅降低至 $805.01\text{ mol}/\text{m}^3$ ，证明了 CO_2 的吸附能力比 CH_4 要强。

图 2(b)为热-流-固耦合条件下，注入温度为 313.15 K 的气态 CO_2 后 CH_4 吸附量的分布，对于热-流-固条件，吸附态 CH_4 浓度变化趋势与流-固

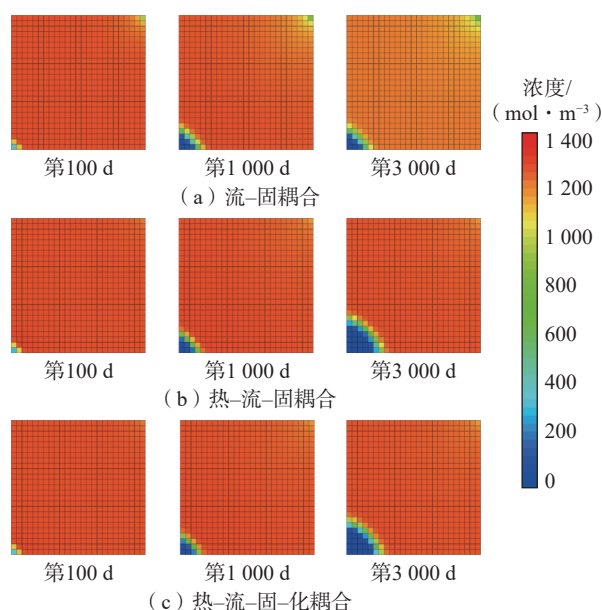


图 2 不同耦合模型下 CH_4 吸附量分布

Fig.2 Distribution of CH_4 adsorption content under different coupling models

类似，但注入井周围吸附态 CH_4 变化的半径比流-固更大，离注入井稍远位置的吸附态 CH_4 浓度先稍微增大，之后迅速降低。考虑温度场后，温度变化不仅影响吸附场也同时影响渗流场。注入高温气态 CO_2 后，气体与煤基质发生热交换，温度变化导致基质发生热膨胀或收缩从而进一步影响气体的吸附性能，造成了热-流-固的影响半径比流-固条件下更大。

由图 2(c)可知：进一步考虑化学反应对于储层参数动态变化影响后，气体吸附量主要与煤岩 Langmuir 参数、压力大小以及气体吸附解吸时间有关，而化学变化主要影响温度变化以及孔隙率变化，进而影响渗透率。因此，热-流-固-化与热-流-固的吸附结果基本保持一致，若网格足够精细，能够进一步检测注入后影响范围。在热-流-固以及热-流-固-化条件下注入井周围吸附态 CH_4 浓度变化较小，这是因为考虑了温度场以及化学场后， CO_2 置换效应更加明显，在注入井附近有大量 CH_4 气体析出，向低浓度区域运移，而生产井周围 CH_4 浓度由于抽采导致降低，因此 CH_4 气体从注入井向生产井不断运移，弥补了生产井周围 CH_4 吸附态含量。

3.1.2 CO_2 吸附量变化

不同耦合模型下 CO_2 吸附量分布如图 3 所示。

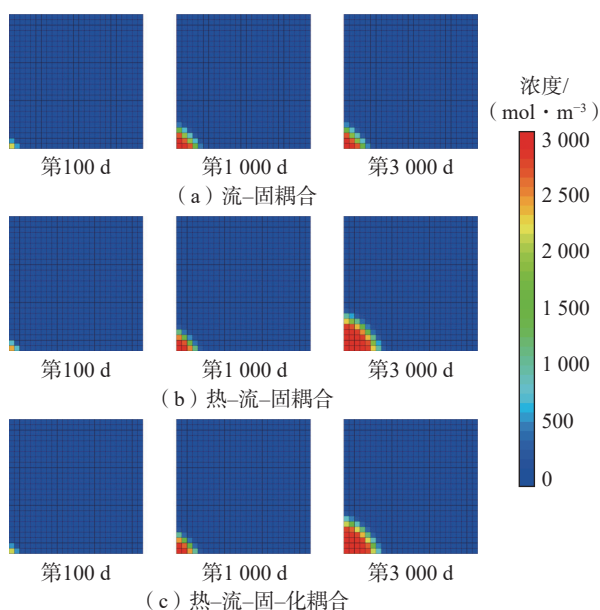


图 3 不同耦合模型下 CO₂ 吸附量分布

Fig.3 Distribution of CO₂ adsorption content under different coupling models

流-固条件下, 吸附态 CO₂ 变化与吸附态 CH₄ 变化趋势类似, 在注入井周围浓度迅速增大, 吸附态 CO₂ 浓度从初始的 34.18 mol/m³, 在 485 d 左右达到最大值为 2859.79 mol/m³, 增大约 84 倍。而此时储层吸附态 CO₂ 平均浓度为 75.69 mol/m³, 仅增加 41.51 mol/m³, 说明 CO₂ 主要集中在注入井附近, 驱替效果虽强但影响范围不足。模拟 3 000 d 后, 储层的 CO₂ 平均浓度仅为 42.28 mol/m³。对于热-流-固条件, 在 120 d 内, 井底 CO₂ 吸附浓度迅速增大, 之后逐渐减缓, 在 520 d 达到最大

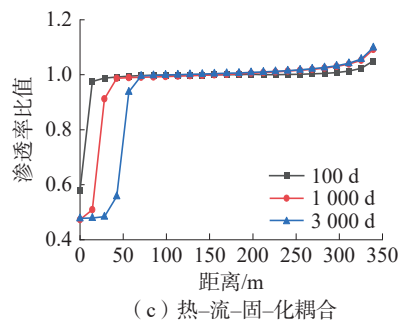
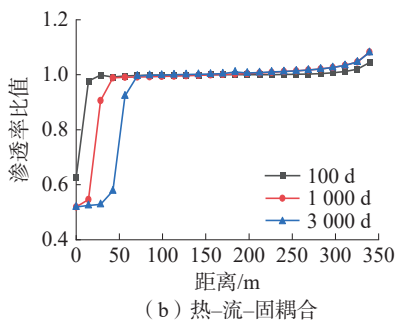
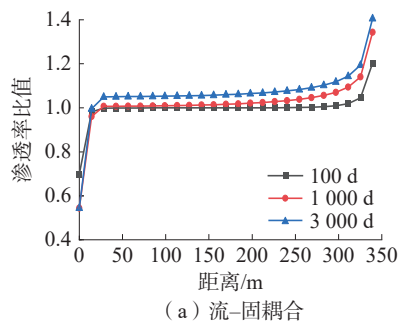


图 5 不同耦合方式沿对角线储层渗透率比值变化

Fig.5 Ratio of reservoir permeability varies along the diagonal with different coupling modes

由图 4 可知: 在 100 d 内, 3 种耦合方式的渗透率下降速率几乎相同; 在第 100 d 时, 热-流-固-化耦合渗透率比值降低至 0.581, 而热-流-固和流-固分别为 0.606 和 0.590; 在 212 d 以后, 热-流-

吸附态浓度, 为 2 855.46 mol/m³。影响范围比流-固条件更大, 最终平均储层吸附态 CO₂ 浓度为 162.85 mol/m³, 约为流-固条件的 4 倍。热-流-固-化条件下, 吸附态 CO₂ 最大浓度为 2 859.31 mol/m³, 出现在注入井井底第 604 d, 此时储层平均 CO₂ 浓度为 60.50 mol/m³。3 000 d 后, 储层平均吸附态 CO₂ 浓度为 162.16 mol/m³。考虑温度场以及化学场后, 物理化学作用导致孔裂隙变化较之流-固模型更为显著, 导致气体在孔裂隙中运移更加容易, 驱替效果好, 因此影响范围更大。

3.1.3 渗透率变化

600 d 内不同耦合方式下渗透率比值变化如图 4 所示, 不同耦合方式沿对角线储层渗透率比值变化如图 5 所示, 热-流-固和热-流-固-化耦合对比监测点处渗透率比值变如图 6 所示。

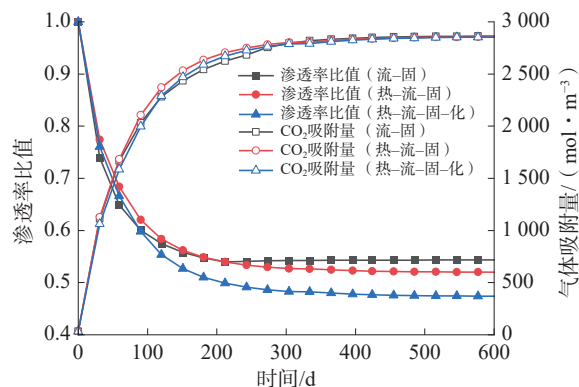


图 4 600 d 内不同耦合方式下渗透率比值变化

Fig.4 Permeability ratio variation under different coupling models within 600 days

固耦合的渗透率比值开始低于流-固耦合。通过流-固以及热-流-固的结果发现, 考虑热传递的渗透率变化比忽略热传递下降更大, 注入的高温 CO₂ 与煤岩发生热交换, 使得煤岩基质受热膨胀, 加

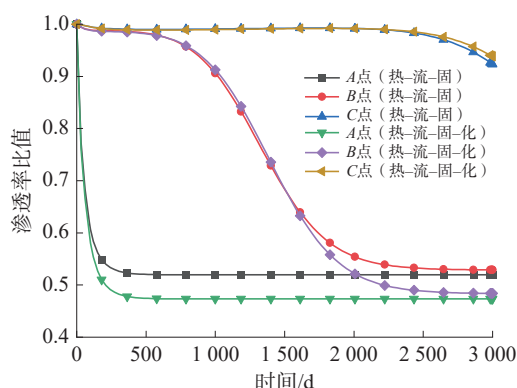


图 6 热-流-固和热-流-固-化耦合对比监测点处渗透率比值变化

Fig.6 Changes of permeability ratio at monitoring points compared by thermo-hydro-mechanical and thermo-hydro-mechanical-chemical coupling models

剧孔隙度变化引起渗透率改变。热-流-固和热-流-固-化的渗透率比值解算结果表明,考虑化学反应渗透率下降速率更快,此时渗透率的变化不仅与吸附态 CO_2 浓度有关,也受化学反应导致煤中无机矿物溶蚀改变孔隙率的影响。

由图 5(a)可知:在流-固耦合条件下,注入井周围渗透率降低,生产井附近渗透率升高;渗透率降低区域仅在注入井井底 10 m 内,影响范围较小;随着开采时间的增加,受气体解吸以及储层压力变化的影响,渗透率在对角线上略有增大;在 3 000 d 以后,对角线上渗透率比值高于 100 d 以及 1 000 d 的结果。

由图 5(b)、图 5(c)可知:对于热-流-固和热-流-固-化耦合方式,渗透率降低范围随时间增加而增加,在注入 3 000 d 后,距离注入井 50 m 内渗透率比值均显著降低。说明考虑热传递模型,在注入井周围储层温度变化显著区域,渗透率比值降低速率快,且气体在煤层中扩散范围更大,对储层的影响范围更大。热-流-固-化在注入井井底渗透率比值降低至 0.474,低于热-流-固以及流-固这 2 种方式。在距离井较远的区域,热-流-固以及热-流-固-化的渗透率比值没有明显差异,并且生产井附近的渗透率比值增加也没有流-固显著。

由图 6 可知:注入井井底(A点)的渗透率比值变化在前 100 d 差异不大,之后由于一部分 CO_2 溶于水后与无机矿物组分发生化学反应,导致热-流-固-化耦合模型的渗透率比值要低于热-流-固;对于 B 点,在 1 500 d 之前,热-流-固-化耦合的

渗透率比值要略高于热-流-固,在 1 750 d 以后,热-流-固-化模型的渗透率比值低于热-流-固模型;而 C 点,由于距离注入井井底较远,渗透率变化主要受储层压力变化控制,随着注入时间增加,注入井周边压力增大,在约 2 500 d 后渗透率比值才开始降低,当 CO_2 运移到 C 点以后,渗透率降低的速率增大。

由模拟结果可以发现,热效应以及化学变化对于煤层各参数数值模拟结果差异影响较大,忽略温度和化学作用会导致气体吸附量以及储层渗透特性变化出现误差。对于深部煤层封存 CO_2 过程,需要考虑 CO_2 - H_2O -煤岩间物理化学变化作用,确保模拟结果的可靠性。

3.2 不同注入压力对 CO_2 -ECBM 工程的影响

一般认为,适当增加注入压力,使得煤层流体有较高的压力梯度,利于流体运移,并且对于膨胀应力有促进作用。另外,注入压力也会影响地下水环境。不同压力下,溶解态 CO_2 摩尔分数、 CH_4 累计产量、pH 值、渗透率比值变化如图 7 所示。

注入压力对初期储层瞬态阶段影响较大。当注入压力为 12 MPa 时,最终溶解态 CO_2 摩尔分数为 0.016 48;注入压力为 15 MPa 时,最终溶解态 CO_2 摩尔分数为 0.170 9。压力增大溶解态 CO_2 摩尔分数增长速率变快且最终在水中占比也增大。同时,注入压力增加使 CO_2 在煤层中扩散速率增大,驱替范围扩大。吸附在煤基质中的 CH_4 大量解吸,在浓度梯度驱使下向生产井运移。压力增大使得 CH_4 累计产量增加速率变大,并且最终产量也更大。注入压力的增加使得注入井与煤层间的压力梯度增大,极大促进了 CO_2 的运移,从而产生更好的驱替效果。

当注入压力为 12 MPa 时, B 点的 pH 值在 600 d 左右才开始发生变化;注入压力增大, pH 变化时间提前。低压情况下, pH 值出现回弹现象,这可能是由于不同压力下 CO_2 溶解度不同,导致储层酸性条件不同,无机矿物组分发生化学反应的环境不同所导致。这说明压力影响溶解度进而影响化学反应,随着地下水环境酸碱度变化,无机矿物组分溶解沉淀平衡破坏,碳酸盐矿物溶解,微孔隙打开,储层渗透率得到改善,反应后的金属阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等在流动过程中会与 OH^- 重新形成沉淀物质,在煤层孔喉中残留,造成堵塞。

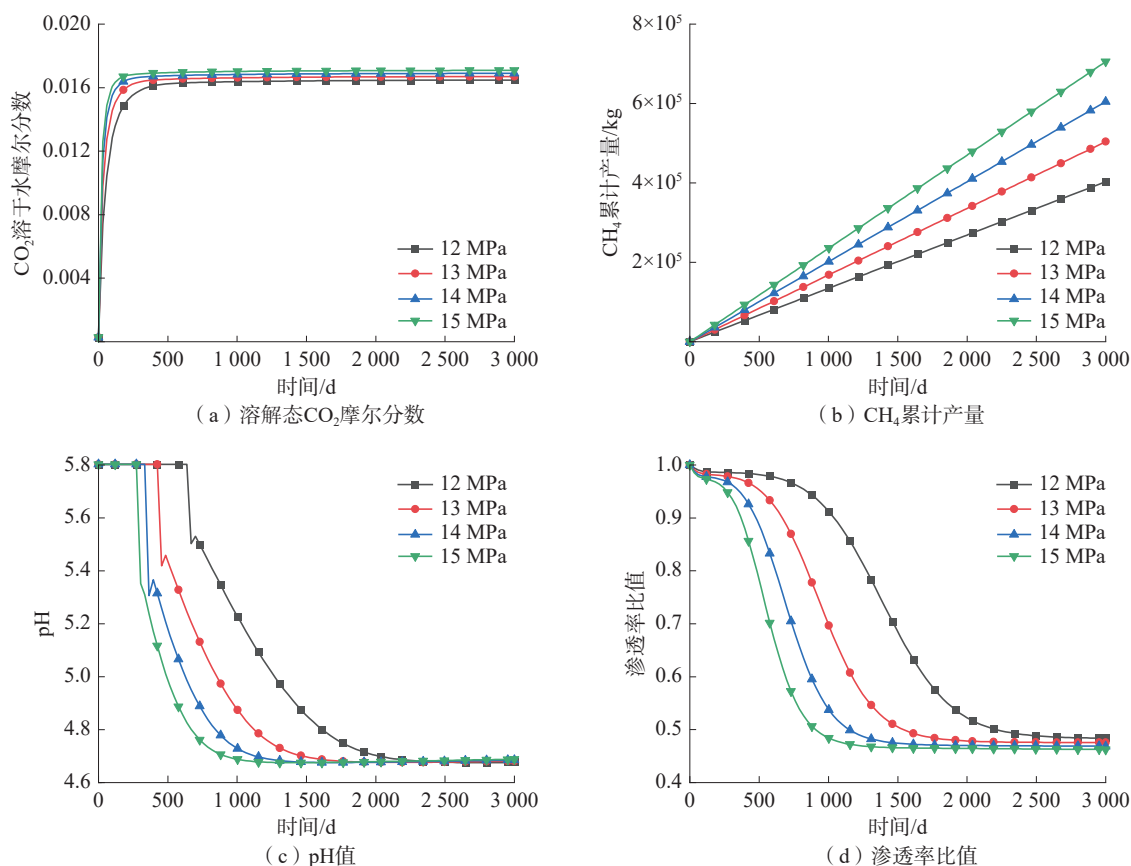


图 7 不同压力下溶解态 CO_2 摩尔分数、 CH_4 累计产量、pH 值、渗透率比值变化

Fig.7 Molar fraction of dissolved CO_2 , CH_4 cumulative output, pH value and permeability ratio changed under different pressures

3.3 不同初始 pH 值对 CO_2 -ECBM 工程的影响

CO_2 注入后溶解于煤层水中生成碳酸, 改变地下水环境, 破坏煤中矿物溶解平衡, 这一部分矿物可以作为 CO_2 地质埋存的一部分封存下来, 研究此过程地球化学变化可对 CO_2 矿物封存提供理论指导。矿物溶解沉淀受控于 pH 值的变化, 选取

注入策略为注入压力 12 MPa, 注入温度 313.15 K 的模拟方案, 探究不同初始 pH 值对无机矿物溶解沉淀的影响。

不同 pH 值条件下的无机矿物组分变化如图 8 所示, 其中纵坐标无机矿物组分变化为负值表示溶解, 正值表示沉淀。

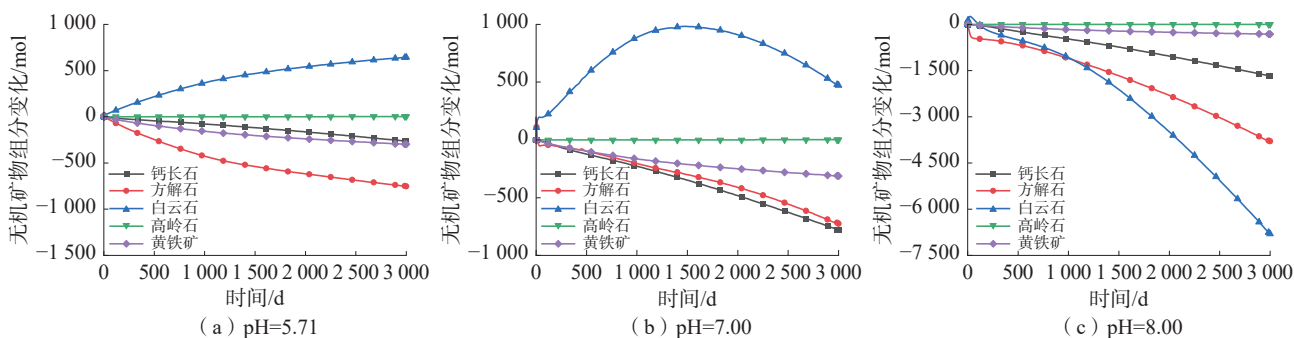


图 8 不同 pH 值条件下的无机矿物组分变化

Fig.8 Changes in inorganic mineral composition under different pH values

由图 8 可知：在弱酸条件下，方解石溶解速率最快，其次是黄铁矿和钙长石，白云石产生沉淀，高岭石含量基本不变；在中性条件下，钙长石溶解速率最快，而方解石在初始的一段时间内有部分沉淀，之后溶解，白云石则不断沉淀，沉淀速率随反应进行逐渐降低，在 1 500 d 左右出现了逆增长的趋势，表示有一部分沉淀开始溶解；在弱碱性条件下，只有白云石在反应初期有部分沉淀，之后再溶解，钙长石、方解石、黄铁矿均不断溶解。

以上结果说明，不同矿物溶解沉淀速率以及最终变化结果与储层 pH 值有关。CO₂ 注入以后导致地下水环境酸性增强，大部分矿物都出现溶解现象。钙长石与黄铁矿在不同初始 pH 值条件下，矿物最终溶解量差异不大，说明这 2 种矿物对于 H⁺ 浓度变化不敏感，化学变化过程较为稳定。在 3 种条件下，高岭石与 CO₂ 反应后的整体变化较小，说明了 CO₂ 在地质作用过程中对高岭石的溶解或其他作用相对较小，高岭石的矿物反应速率通常较慢，需要较长时间才能发生显著变化。尤其是在酸性条件下，高岭石的稳定性可以保证储层的孔隙结构稳定。

方解石与白云石均为碳酸盐矿物，但白云石是一种双碳酸盐矿物，含有 Ca²⁺ 和 Mg²⁺，在酸性条件下方解石溶解产生的 CO₃²⁻ 与溶解的 CO₂ 形成 HCO₃⁻，增加了溶解度，而白云石中的 Mg²⁺ 会抑制溶解反应，使白云石溶解速率减缓。在碱性条件下，Mg²⁺ 导致在反应初期出现白云石的部分沉淀，这种效应更加明显。这一部分沉淀可以作为矿物态 CO₂ 封存下来，但其本身可能会堵塞气体运移的路径，降低 CO₂ 的可注性。无机矿物在不同地下水环境下的溶解沉淀现象，存在正负效应。对于长期封存过程，需要进一步研究最优注入策略，保证实际工程的安全与有效性。

4 结 语

1) 注入 CO₂ 后，注入井周围吸附态 CH₄ 浓度迅速降低，吸附态 CO₂ 浓度迅速增加，说明 CO₂ 通过竞争吸附取代了 CH₄。比较 3 种耦合方式，可以看出考虑温度场以及化学场耦合后，CO₂ 的驱替效应更加显著，气体的吸附量增加，并且影响范围扩大。在注入井周围解吸后的 CH₄ 气体，向储层低浓度区域运移，弥补了由于抽采压力降低导致的吸附态 CH₄ 浓度降低。

2) 储层渗透率演化是气体竞争吸附、有效应力、热膨胀以及无机矿物溶解沉淀影响的共同结果。CO₂ 的注入使注入井周围渗透率降低，考虑温度和化学作用后，渗透率比值的变化范围以及变化速率都会发生改变。

3) 注入压力的增加，CO₂ 在地下水中的溶解度增加，水溶液 pH 值降低。注入压力对于注入初期瞬态阶段影响较大，注入压力与注入速度呈正相关关系，利于流体运移，但注入压力不宜过高，防止煤层破裂。

4) 无机矿物溶解沉淀与初始地下水环境的 pH 值有关，对比了 5 种矿物在弱酸、中性以及弱碱性水环境条件下的变化情况。高岭石与 CO₂ 反应后的整体变化较小，有利于保证储层的稳定性；对于方解石以及白云石这 2 种碳酸盐矿物，白云石由于含有 Mg²⁺，抑制了溶解过程，在模拟结果中出现了沉淀，有可能造成孔道堵塞，影响驱替效率。

参考文献(References):

- [1] 王双明, 申艳军, 宋世杰, 等. “双碳”目标下煤炭能源地位变化与绿色低碳开发[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2599–2612.
WANG Shuangming, SHEN Yanjun, SONG Shijie, et al. Change of coal energy status and green and low-carbon development under the “dual carbon” goal[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2599–2612.
- [2] DESPORT L, SELOSSE S. Perspectives of CO₂ utilization as a negative emission technology[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022, 53: 102623.
- [3] KOBER T, SCHIFFER H W, DENSING M, et al. Global energy perspectives to 2060—WEC’s world energy scenarios 2019[J]. Energy Strategy Reviews, 2020, 31: 100523.
- [4] LIANG Weiguo, YAN Jiwei, ZHANG Beining, et al. Review on coal bed methane recovery theory and technology: recent progress and perspectives[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(6): 4633–4643.
- [5] BUSCH A, GENSTERBLUM Y. CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review[J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 87(2): 49–71.
- [6] 张松航, 张守仁, 唐书恒, 等. 无烟煤中甲烷和二氧化碳混合气吸附运移规律[J]. 煤炭学报, 2021, 46(2): 544–555.
ZHANG Songhang, ZHANG Shouren, TANG Shuheng,

- et al. Adsorption and transport of methane and carbon dioxide mixture in anthracite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(2): 544–555.
- [7] 赵楷棣, 傅雪海. 无烟煤各向异性吸附膨胀动态响应实验研究[J]. *煤矿安全*, 2022, 53(4): 1–6.
ZHAO Kaidi, FU Xuehai. Experimental study on dynamic response of anisotropic adsorption swelling of anthracite[J]. *Safety in Coal Mines*, 2022, 53(4): 1–6.
- [8] 凡永鹏, 霍中刚, 王永. 基于流-固-热耦合的 CO₂-ECBM 数值模拟研究[J]. *煤矿安全*, 2022, 53(2): 162–169.
FAN Yongpeng, HUO Zhonggang, WANG Yong. Numerical simulation of CO₂-ECBM based on fluid-solid-thermal coupled model[J]. *Safety in Coal Mines*, 2022, 53(2): 162–169.
- [9] LIU X D, SANG S X, ZHOU X Z, et al. Coupled adsorption-hydro-thermo-mechanical-chemical modeling for CO₂ sequestration and well production during CO₂-ECBM[J]. *Energy*, 2023, 262: 125306.
- [10] 韩思杰, 桑树勋. 煤岩超临界 CO₂ 吸附机理及表征模型研究进展[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(1): 227–238.
HAN Sijie, SANG Shuxun. Mechanism and characterization model of supercritical CO₂ adsorption on coals: A review[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(1): 227–238.
- [11] ARRI L E, YEE D, MORGAN W D, et al. Modeling coalbed methane production with binary gas sorption[R]. Wyoming: Society of Petroleum Engineers, 1992: 24363.
- [12] HALL FE, ZHOU C, GASEM KAM, et al. Adsorption of pure methane, nitrogen, and carbon dioxide and their binary mixtures on wet fruitland coal[R]. West Virginia: Society of Petroleum Engineers, 1994: 29194.
- [13] VISHAL V, SINGH L, PRADHAN S P, et al. Numerical modeling of Gondwana coal seams in India as coalbed methane reservoirs substituted for carbon dioxide sequestration[J]. *Energy*, 2013, 49: 384–394.
- [14] GILMAN J, KAZEMI H. Improvements in simulation of naturally fractured reservoirs[J]. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1983, 23(4): 695–707.
- [15] ZHAN Jie, NIU Zhihao, LI Mengmeng, et al. Numerical simulation and modeling on CO₂ sequestration coupled with enhanced gas recovery in shale gas reservoirs[J]. *Geofluids*, 2021, 2021: 1–15.
- [16] PENG D Y, ROBINSON D B. New two-constant equation of state[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, 15(1): 59–64.
- [17] STEEFEL C I, LASAGA A C. A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems[J]. *American Journal of Science*, 1994, 294(5): 529–592.
- [18] ZHANG W, LI Y L, XU T F, et al. Long-term variations of CO₂ trapped in different mechanisms in deep saline formations: A case study of the Songliao Basin, China[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009, 3(2): 161–180.
- [19] BETHKE C. Geochemical reaction modeling: Concepts and applications[M]. New York: Oxford University Press, 1996: 397.
- [20] PALMER I, MANSOORI J. How permeability depends on stress and pore pressure in coalbeds: A new model[R]. Denver: Society of Petroleum Engineers, 1996: 36737.
- [21] XU T F, APPS J A, PRUESS K. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system[J]. *Chemical Geology*, 2005, 217(3–4): 295–318.
- [22] 段淑蕾, 李波波, 李建华, 等. 含水煤岩渗透率演化规律及动态滑脱效应的作用机制[J]. *岩石力学与工程学报*, 2022, 41(4): 798–808.
DUAN Shulei, LI Bobo, LI Jianhua, et al. Permeability evolution of water-bearing coal considering dynamic slippage effect[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2022, 41(4): 798–808.
- [23] 撒占友, 吴静波, 杨永亮, 等. 考虑 Klinkenberg 因子状态的 CO₂-ECBM 模拟研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2023, 51(3): 37–45.
SA Zhanyou, WU Jingbo, YANG Yongliang, et al. CO₂-ECBM simulation study considering Klinkenberg factor state[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(3): 37–45.
- [24] 王赞惟, 孟尚志, 张松航, 等. 沁水盆地柿庄北深部煤层水平井 CO₂ 注入参数研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2018, 46(5): 188–192.
WANG Zanwei, MENG Shangzhi, ZHANG Songhang, et al. CO₂-injection parameters in horizontal well of deep coalbed in north Shizhuang block of Qinshui basin[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2018, 46(5): 188–192.
- [25] LIU D Q, LI Y L, AGARWAL R K. Numerical simulation of long-term storage of CO₂ in Yanchang shale reservoir of the Ordos basin in China[J]. *Chemical Geology*, 2016, 440: 288–305.