



# 超临界CO<sub>2</sub>对无烟煤力学强度劣化机制及其微观结构演变特征

贾毅超 杨栋 黄旭东 孙丁伟 何立国

## 引用本文:

贾毅超, 杨栋, 黄旭东, 等. 超临界CO<sub>2</sub>对无烟煤力学强度劣化机制及其微观结构演变特征[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(11): 323–336.

JIA Yichao, YANG Dong, HUANG Xudong. Mechanism of mechanical strength degradation and microstructure evolution of anthracite induced by supercritical carbon dioxide[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(11): 323–336.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1453>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 超临界CO<sub>2</sub>作用下高阶煤微观结构及力学特性声发射特征研究

Experimental study of microstructure and mechanical properties–acoustic emission characterization of high-rank coal under supercritical CO<sub>2</sub> action

煤炭科学技术. 2024, 52(10): 127–135 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0452>

#### 超临界二氧化碳对煤体增透的作用机理及影响因素分析

Analysis of the mechanism and influencing factors of supercritical carbon dioxide on coal permeability enhancement

煤炭科学技术. 2023, 51(2): 204–216 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-2259>

#### 基于分子模拟的微观结构特征对无烟煤吸附CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>影响规律对比研究

Comparative study on effect of microstructure characteristics on adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in anthracite based on molecular simulation

煤炭科学技术. 2024, 52(3): 106–114 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0692>

#### SDS/SDBS对无烟煤润湿性影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of the effect of SDS / SDBS on the wettability of anthracite

煤炭科学技术. 2022, 50(12): 185–193 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0414>

#### 煤岩超临界CO<sub>2</sub>吸附机理及表征模型研究进展

Mechanism and characterization model of supercritical CO<sub>2</sub> adsorption on coals:a review

煤炭科学技术. 2020, 48(1) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/8eab49c4-5919-4e11-8a38-1a9457b54856>

#### 温度冲击作用对无烟煤甲烷吸附–解吸特性影响的试验研究

Experimental study on adsorption and desorption characteristics of anthracite by temperature shock

煤炭科学技术. 2022, 50(9): 93–103 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/a76ce602-646f-4faf-aa59-2bf3070921d3>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

## 安全科学与工程



贾毅超, 杨栋, 黄旭东, 等. 超临界  $\text{CO}_2$  对无烟煤力学强度劣化机制及其微观结构演变特征[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(11): 323–336.

JIA Yichao, YANG Dong, HUANG Xudong, et al. Mechanism of mechanical strength degradation and microstructure evolution of anthracite induced by supercritical carbon dioxide[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(11): 323–336.

移动扫码阅读

# 超临界 $\text{CO}_2$ 对无烟煤力学强度劣化机制及其微观结构演变特征

贾毅超, 杨栋, 黄旭东, 孙丁伟, 何立国

(太原理工大学 原位改性采矿教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 为揭示深部煤层注入  $\text{CO}_2$  过程中, 超临界  $\text{CO}_2$  对无烟煤力学强度与微观结构的影响规律, 以无烟煤为研究对象, 对 2 种恒定温度(40、60 °C)条件下超临界  $\text{CO}_2$  对煤体劣化特性进行探究, 利用自主研制的超临界  $\text{CO}_2$  浸泡设备搭配煤体单轴加载装置对其力学强度进行初步测定, 借助 CT 扫描系统表征孔裂隙等结构, 通过分析不同浸泡时间(0、1、3、5、7 d)对孔裂隙的物化效应, 揭示超临界  $\text{CO}_2$  浸泡后无烟煤宏观强度损失与微观结构演变的内在联系。结果表明: 超临界  $\text{CO}_2$  对无烟煤宏观强度的劣化具有一定的时间效应, 伴随着浸泡时间的增加, 劣化效应逐渐减弱, 逐渐趋于某一定值, 其劣化主要时期为浸泡 0~5 d, 同时破坏模式改变, 破坏颗粒的平均尺寸逐渐增大。同比恒温 60 °C, 恒温 40 °C 状态下的超临界  $\text{CO}_2$  对煤体劣化作用较为明显; 借助 CT 扫描系统发现, 经超临界  $\text{CO}_2$  浸泡后白色矿物质消失, “溶蚀孔洞”逐渐扩大, 新生孔裂纹不断发育, 裂隙开度增加。煤样内部孔裂隙在 0~5 d 迅速发育成较为连续的孔隙团, 此后内部孔裂隙缓慢发育, 逐渐趋于稳定; 超临界  $\text{CO}_2$  侵入煤体内部, 其通过萃取煤基质中的有机物与溶蚀碳酸盐矿物组分, 形成“溶蚀孔洞”, 破坏晶体结构, 导致内部孔隙团逐渐发育。伴随着比表面积的增大, 煤体吸附能力增加, 其“溶胀效应”进一步增加孔裂隙发育, 最终导致宏观力学强度的改变; 由宏观强度损失数学模型分析得到, 煤体经过超临界  $\text{CO}_2$  浸泡后, 强度包络线向右偏移, 摩尔应力圆向左偏移, 内摩擦角与黏聚力均变小, 最终导致煤体宏观强度的损失。

**关键词:** 超临界  $\text{CO}_2$ ; 无烟煤; 力学特性; 劣化机制; 微观结构

中图分类号: TD849 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2024)11-0323-14

## Mechanism of mechanical strength degradation and microstructure evolution of anthracite induced by supercritical carbon dioxide

JIA Yichao, YANG Dong, HUANG Xudong, SUN Dingwei, HE Liguo

(Key Laboratory of In-Situ Properties-Modified Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** In order to reveal the effect of supercritical carbon dioxide on the mechanical strength and microstructure of anthracite in the process of  $\text{CO}_2$  injection into deep coal seams, takes anthracite as the research object, the degradation characteristics of coal by supercritical carbon dioxide under two constant temperatures (40 °C and 60 °C) were investigated. The self-developed supercritical carbon dioxide immersion equipment combined with coal uniaxial loading device was used to preliminarily determine its mechanical strength. The structures such as pores and cracks were characterized by CT scanning system, and the physicochemical effects of different soaking days (0, 1, 3, 5, 7 d) on pores and cracks were analyzed. The intrinsic relationship between macroscopic strength loss and microstructure evolution of anthracite after supercritical carbon dioxide immersion was revealed. The results show that supercritical carbon dioxide has a certain time

收稿日期: 2023-10-11 策划编辑: 朱恩光 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.12438/cst.2023-1453

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFA0705501); 山西省研究生教育创新计划资助项目(2023KY186)

作者简介: 贾毅超(1997—), 男, 山西运城人, 博士研究生。E-mail: 133939130@qq.com

通讯作者: 杨栋(1970—), 男, 山西忻州人, 教授, 博士生导师。E-mail: 43440026@qq.com

effect on the deterioration of the macroscopic strength of anthracite. With the increase of soaking time, the deterioration effect gradually weakens and gradually reaches a certain value. The main period of the deterioration is within 0–5 days of soaking, and the average size of the damaged particles gradually increases with the change of failure mode. Compared with the constant temperature of 60 °C, the supercritical carbon dioxide under constant temperature of 40 °C has a more obvious degradation effect on coal. With the help of CT scanning system, it was found that after the supercritical carbon dioxide immersion, the white minerals disappeared, the “solution holes” gradually expanded, the cracks in the new holes continued to develop, and the crack opening increased. The internal pore and fissure of the coal sample developed rapidly into a relatively continuous pore group within 0–5 days, and then the internal pore and fissure developed slowly and gradually became stable. The supercritical carbon dioxide intrudes into the coal, and by extracting organic matter in the coal matrix and dissolution of carbonate mineral components, it forms “dissolution pores”, destroys the crystal structure, and leads to the gradual development of internal pore groups. With the increase of specific surface area, the adsorption capacity of coal increases, and the “swelling effect” further increases the development of pore and fracture, and finally leads to the change of macroscopic mechanical strength. According to the analysis of the macroscopic strength loss mathematical model, after the coal is soaked in supercritical CO<sub>2</sub>, the strength envelope shifts to the right, the molar stress circle shifts to the left, and the internal friction Angle and cohesion become smaller, resulting in the macroscopic strength loss of the coal.

**Key words:** supercritical carbon dioxide; anthracite; mechanical properties; degradation mechanism; microstructure

## 0 引言

二氧化碳排放是造成全球气候变暖的主要原因之一,对其捕捉、封存可极大改善生态环境<sup>[1]</sup>。对于能源行业而言,CO<sub>2</sub>的捕获与封存是将能源利用过程中排放到大气中的CO<sub>2</sub>进行捕获,通过管道输送的方式封存于深部不可采煤层与某些可反应层位。此外,相关CO<sub>2</sub>的地质处理方式还有强化驱油、采气等,这样既减少大气中CO<sub>2</sub>含量,又可以驱油、采气,经济效益显著<sup>[2-3]</sup>。深部不可采煤层中,其温度、压力均满足CO<sub>2</sub>超临界态的条件,当CO<sub>2</sub>输送到深部不可采煤层中,呈现超临界态,此时超临界CO<sub>2</sub>(ScCO<sub>2</sub>)会与煤相互作用,使煤体微观结构发生显著变化,并且对煤体产生劣化作用,进而影响CO<sub>2</sub>地质封存的有效性<sup>[4-5]</sup>。因此,探究ScCO<sub>2</sub>对煤体在化学效应和力学效应二者间的耦合作用,分析孔裂隙的微观结构演变与煤体宏观层面的劣化关系具有重要意义。

针对ScCO<sub>2</sub>作用后引发煤体力学特性改变相关方面,国内外学者进行大量研究。张俊超<sup>[6]</sup>研究了ScCO<sub>2</sub>的注入压力对煤体力学强度的影响,发现注入压力越大,煤体力学强度不断降低。牛庆合<sup>[7]</sup>基于CO<sub>2</sub>注气试验对设定压力、作用时间、含水率对烟煤力学强度进行分析,发现三者均影响烟煤的力学强度及其渗透率。贺伟等<sup>[8]</sup>基于不同煤阶煤种的CO<sub>2</sub>吸附试验发现煤体渗透率与ScCO<sub>2</sub>作用时间成正比。VIETE等<sup>[9]</sup>、SAMPATH等<sup>[10]</sup>、PIRZADA等<sup>[11]</sup>研究发现ScCO<sub>2</sub>因吸附作用产生膨胀应力对煤体产生一定的劣化作用,裂隙密度明显增加,进而导致渗透率增加。白冰等<sup>[12]</sup>基于膨胀应力公式得出吸附量为等值的情况下,CH<sub>4</sub>引起的吸附变形小于CO<sub>2</sub>所引起

的吸附变形。岳立新等<sup>[13]</sup>研究发现超临界态CO<sub>2</sub>具有萃取作用,不同孔隙压力对ScCO<sub>2</sub>的萃取能力有所影响。为进一步从微观层面分析下ScCO<sub>2</sub>加剧煤体破裂及其裂隙演化规律,LIU等<sup>[14-15]</sup>基于压汞、低温液氮吸附试验研究发现ScCO<sub>2</sub>与煤基质产生一系列反应改变其孔隙结构,孔隙体积与连通性逐渐增大,分形维数等也随之改变;肖畅等<sup>[16]</sup>、刘佳佳等<sup>[17]</sup>基于电镜扫描试验与前人研究归纳总结了ScCO<sub>2</sub>对煤体微观组分的改造作用,随浸泡时间的增加,煤基质中碳酸盐矿物反应不断溶解,内部孔隙团逐渐增多。针对煤岩体微观结构的观测,传统电镜扫描技术无法定量表述孔隙参数,仅能通过切片观测孔隙形态与大小;而压汞法、液氮吸附法在测定过程中存在“屏蔽效应”与“压缩效应”,导致实测孔隙率出现极大误差<sup>[18]</sup>。与之相比,工业CT扫描技术可以高效、无损地获取煤岩体内部结构的分布特征,已逐渐应用于煤岩体内部损伤测定实验研究中<sup>[19-20]</sup>。JI-ANG等<sup>[21]</sup>基于CT扫描系统对原煤加卸载条件下的内部结构进行定性与定量分析,并构建不同条件下的数字化模型,进一步阐述了其在加卸载状态下的渗流力学特性;张艳博等<sup>[22]</sup>采用CT扫描系统对岩石破裂过程进行研究,构建了三维孔裂隙数字模型,基于裂纹特征对岩石破裂特征进行定量化描述。以上研究表明,工业CT扫描技术可以准确、完整地表征煤岩体破坏特征及其内部孔裂隙扩展机制,是研究煤岩体微观结构的有效途径。

综上所述,关于ScCO<sub>2</sub>注入过程中煤岩的力学特性及其损伤方面的研究仍需完善,尤其是微观层面上ScCO<sub>2</sub>加剧煤体破裂及其裂隙演化规律的研究,同时传统压汞、液氮吸附、电镜扫描等微观结构检测

手段在单独使用时难以对其内部损失进行精确的定性与定量分析。鉴于此,笔者从温度条件(40、60 °C)、浸泡时间 2 方面入手,开展不同试验条件下无烟煤的单轴力学实验,引入劣化度,探讨  $\text{ScCO}_2$  浸泡时间对无烟煤强度劣化特性的影响,联合 CT 扫描与电镜扫描对其微观结构进行精细表征,继而通过理论分析阐述  $\text{ScCO}_2$  对孔裂隙的力学和非力学效应,剖析基于微观角度下  $\text{ScCO}_2$  浸泡煤体力学性质劣化与宏观强度损失的内在联系,最终揭示  $\text{ScCO}_2$  对煤体的强度劣化机制,以期为煤储层  $\text{CO}_2$ -ECBM 相关研究提供理论基础。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

因深部煤体中实施压裂较为困难,需采用  $\text{ScCO}_2$  注入深部煤体中对其进行劣化,另外深部煤体煤化程度普遍较高,多以无烟煤为主,此次试样选取山西晋城盛泰煤业 15 号煤层,其煤样属高变质无烟煤,煤样从工作面新鲜暴露的煤壁上采集并立即密封,送至实验室。特选取无损伤破坏的完整大块煤样,利用岩石取心机将其加工为标准试件,尺寸为  $\varnothing 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ , 试件加工设备与标准试件如图 1 所示。

### 1.2 试验方法

此次为研究  $\text{ScCO}_2$  浸泡时间、温度对煤体力学强度与内部微观结构的影响规律,设置固定浸泡压

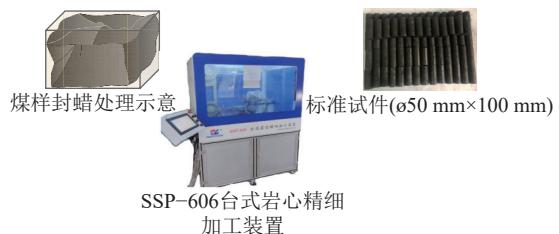


图 1 试件加工设备与标准试件

Fig.1 Specimen processing equipment and standard specimen

力为 0(未处理)、8 MPa, 浸泡温度为 20(室温)、40、60 °C, 共分为 9 组实验, 详细方案见表 1。

表 1 浸泡实验方案

Table 1 Immersion experiment scheme

组号	温度/°C	浸泡时间/d
A	20(室温)	0
B, C, D, E	40	1, 3, 5, 7
F, G, H, I	60	1, 3, 5, 7

本次  $\text{ScCO}_2$  浸泡力学试验系统由原位改性采矿教育部重点实验室自主设计研发的恒温、恒压浸泡装置、单轴压缩加载装置以及 NanoVoxel-4000 高分辨 X 射线三维 CT 检测系统 3 部分组成(图 2)。首先通过  $\text{ScCO}_2$  浸泡装置按设计方案对煤样进行处理, 该装置可满足 20~100 °C, 20 MPa 以内的实验条件; 后采用单轴压缩加载装置对不同实验条件下煤样进行单轴加载测试, 加载方式采用 0.1 mm/min 位移控制加载, 并通过数据采集系统对其轴向变形及载荷

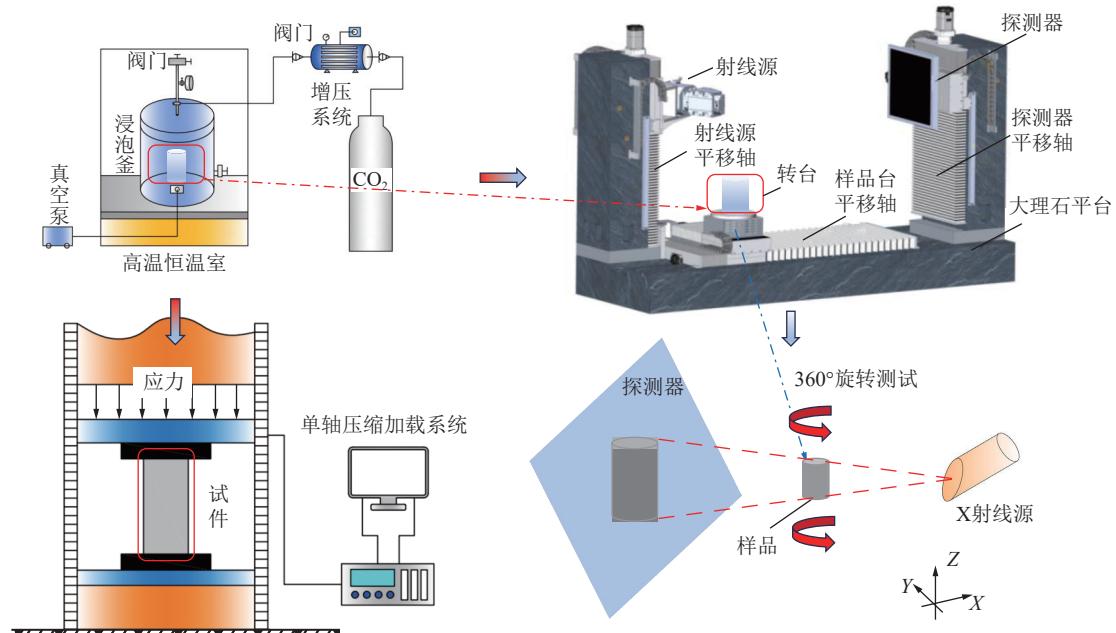


图 2  $\text{ScCO}_2$  浸泡条件力学测试与微观结构测试系统

Fig.2  $\text{ScCO}_2$  soaking condition mechanical test and microstructure test system

进行采集;最后,基于温度为40℃的ScCO<sub>2</sub>条件下,采用CT设备对不同浸泡时间煤样内部结构进行扫描。具体方法如下:

1)将煤体试件按设计方案共分为9组力学测试样本与CT扫描对照样本(样品1、样品2),每组3个标准样本,在实验开始前为消除煤中水分对实验的影响,将试件放置在干燥箱中处理24 h,待烘干后立即取出试件,用保鲜膜包裹。

2)取出烘干后的煤样试件,将其视为未浸泡的煤样试件,先对其内部结构进行显微CT扫描实验,获取试件原始条件下的内部孔裂隙结构,后通过单轴加载实验对其应力-应变曲线进行监测。

3)对2组烘干后的煤样试件放置在浸泡釜中进行抽真空处理,各自进行恒温40、60℃,恒压8 MPa的ScCO<sub>2</sub>浸泡实验,浸泡时间为1 d。

4)将浸泡完成后的试件取出,立即用保鲜膜包裹并进行显微CT扫描实验,获取ScCO<sub>2</sub>浸泡1 d后的试件内部孔裂隙结构,后通过单轴加载实验对其应力-应变曲线进行监测。

5)对剩余分组试件按实验条件重复步骤3)、4),此时得到浸泡3、5、7 d后试件的内部孔裂隙结构与应力-应变曲线。

## 2 ScCO<sub>2</sub>浸泡后单轴压缩实验结果与分析

### 2.1 应力-应变曲线

由图3可以看出,各实验条件下无烟煤应力-应变的变化趋势基本相同,均表现出4个典型阶段:初始压密阶段、弹性变形阶段、屈服阶段、峰后破坏阶段。

1)第1阶段:初始压密阶段。在此阶段内随轴压的增大,曲线呈现小幅度“上凹”趋势,说明煤体刚

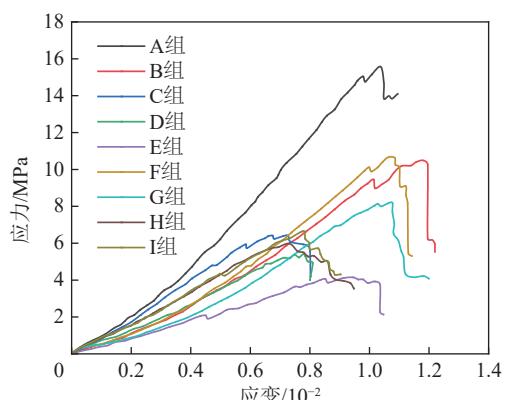


图3 各试验条件下代表性煤样应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of representative coal samples under various test conditions

度逐渐增大。伴随着试件应变逐渐增大,初始孔裂隙受到压缩以及闭合,这个过程中发生较小应变所需的应力越大,因而初始阶段应力-应变曲线呈现上凹陷状。较A组未处理试件而言,2组不同温度下超临界水浸泡后B-E、F-I试件存在明显上凹趋势,但F-I组试件整体在压密阶段变化幅度相对较小,说明煤经ScCO<sub>2</sub>浸泡后力学弱化,压密较为容易,弱化程度与时间呈正比关系,与温度呈反比关系。

2)第2阶段:弹性变形阶段。试件在充分压实后,初始孔裂隙迅速降低,且未产生新的孔裂隙,试件密度变大,此阶段煤样等同于弹性体,遵从Hooke定律,其应变和应力之间呈正线性关系,基本可视为直线。

3)第3阶段:屈服阶段。在此阶段应力-应变曲线转为非线性变化,试件进入新生裂纹扩展时期,在此过程中斜率有所下降,且试件的刚度也开始下降,其应变速率增大。

4)第4阶段:峰后破坏阶段。当试件加载至峰值强度后发生破坏,应力急剧下降,在此阶段试件内部大量新生裂隙相互贯通并形成宏观裂缝,试件丧失承载能力。

### 2.2 宏观力学参数变化

#### 2.2.1 峰值强度

为分析ScCO<sub>2</sub>浸泡作用对煤体试样峰值强度的影响,图4为试件峰值强度与ScCO<sub>2</sub>浸泡时间的关系曲线。可以看出,当煤样未受ScCO<sub>2</sub>浸泡作用时,试件峰值强度平均值为15.321 MPa。设定温度为40℃时,浸泡时间为1、3、5、7 d时其峰值强度分别为9.391、6.467、5.154、4.247 MPa;设定温度为60℃时,浸泡时间为1、3、5、7 d时其峰值强度分别为10.214、8.164、7.268、6.543 MPa。由拟合结果可以看出,煤样试件峰值强度随浸泡时间增加呈指数函

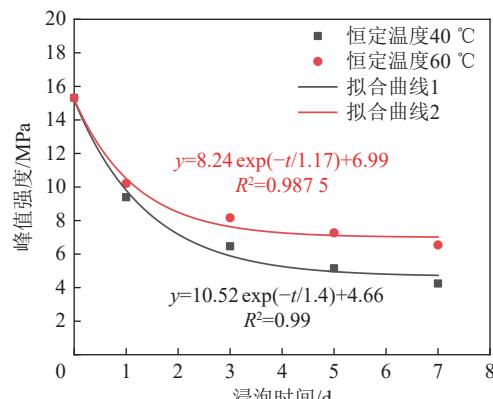


图4 峰值强度与浸泡时间的关系

Fig.4 Relationship between peak strength and soaking time

数降低, 表明浸泡初期对煤样劣化作用显著。

为进一步阐述  $\text{ScCO}_2$  浸泡后对煤样宏观强度的劣化程度, 引入劣化度, 并将其分为总劣化度与阶段劣化度<sup>[23]</sup>。总劣化度表示  $\text{ScCO}_2$  作用前后的煤样试件力学参数降低程度, 可表示为

$$D_g = \frac{\bar{\sigma}_{c_{\max}} - \sigma_g}{\bar{\sigma}_{c_{\max}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中:  $D_g$  为试件经历  $\text{ScCO}_2$  作用后的劣化度, %;  $\bar{\sigma}_{c_{\max}}$  为试件在  $\text{ScCO}_2$  作用之前的初始抗压强度, MPa;

$\sigma_g$  为不同  $\text{ScCO}_2$  浸泡时间下的抗压强度, MPa。同时, 为更好的表征煤样力学参数随浸泡时间的降低程度, 假设阶段劣化度  $\Delta D_g$  为

$$\Delta D_g = D_g(i) - D_g(i-1) \quad (2)$$

式中:  $i$  为浸泡试件的时间, d。

基于式(1)、式(2), 煤样试件在恒定温度 40 °C、60 °C 及不同浸泡时间下力学强度力学劣化规律, 见表 2。

表 2 煤样试件在不同实验条件下的峰值强度及劣化程度

Table 2 Peak strength and deterioration degree of coal samples under different experimental conditions

浸泡时间/d	恒定温度 40 °C			恒定温度 60 °C		
	抗压强度/MPa	总劣化度/%	阶段劣化度/%	抗压强度/MPa	总劣化度/%	阶段劣化度/%
0	15.321	0	0	15.321	0	0
1	9.391	38.71	38.71	10.214	33.33	33.33
3	6.467	57.79	19.08	8.164	46.71	13.38
5	5.154	66.36	8.59	7.268	52.56	5.85
7	4.247	72.28	5.92	6.543	57.29	4.73

由表 2 可知, 2 组煤样试件力学强度劣化度逐渐增大, 阶段劣化度逐渐呈现缓慢增长的趋势。当煤样经  $\text{ScCO}_2$  浸泡 1 d 后, 2 组煤样总劣化度为 38.71%、33.33%; 当煤样经  $\text{ScCO}_2$  浸泡 3 d 后, 2 组煤样总劣化度为 57.79%、46.71%; 当煤样经  $\text{ScCO}_2$  浸泡 5 d 后, 2 组煤样总劣化度为 66.36%、52.56%; 当煤样经  $\text{ScCO}_2$  浸泡 7 d 后, 2 组煤样总劣化度为 72.28%、57.29%, 由此可见, 压力恒定时, 恒定温度 40 °C 的  $\text{ScCO}_2$  条件下煤样劣化效应更加明显。随浸泡时间的增加, 煤样总劣化度逐渐趋于平稳, 最终可能趋于一个定值, 即煤体在  $\text{ScCO}_2$  长期浸泡作用下, 力学强度劣化到一定程度时不再变化。

## 2.2.2 弹性模量

为分析  $\text{ScCO}_2$  浸泡作用对煤体弹性模量的影响, 图 5 给出试件弹性模量与  $\text{ScCO}_2$  浸泡时间的关系曲线。可以看出, 当煤样未受  $\text{ScCO}_2$  浸泡作用时, 试件弹性模量为 19.314 GPa。设定温度为 40 °C 时, 浸泡时间为 1、3、5、7 d 时其峰值强度分别为 13.211、10.142、9.113、6.172 GPa, 最终降幅为 68.04%; 设定温度为 60 °C 时, 浸泡时间为 1、3、5、7 d 时其峰值强度分别为 14.513、12.214、10.215、9.052 GPa, 最终降幅为 53.13%。由拟合结果可知, 煤样弹性模量随浸泡时间增加也呈指数函数降低, 前期劣化速度较快, 后期损伤效应逐渐减弱, 与抗压强度的损伤演化规律基本一致。

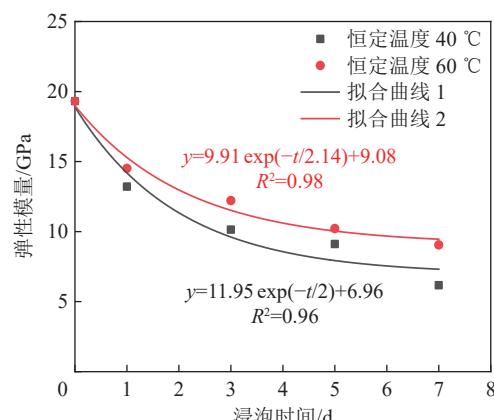


图 5 弹性模量与浸泡时间关系

Fig.5 Relationship between elastic modulus and soaking time

## 2.3 宏观破坏特征与碎屑统计

### 2.3.1 破坏特征

不同实验条件下的煤样破坏特征与失稳类型见表 3, 由表 3 可以看出单轴压缩条件下, 煤样试件主要破坏形式有拉剪破坏、剪切破坏 2 种, 其中不经过  $\text{ScCO}_2$  浸泡处理的煤样呈拉剪破坏, 失稳类型呈突发性失稳; 随浸泡时间的增加, 2 组温度下(40、60 °C)煤样破坏特征逐渐由拉剪破坏过渡为剪切破坏, 低温条件下失稳类型由突发性失稳过渡为准突发性失稳, 高温条件下失稳类型由突发性失稳转变为渐进失稳破坏, 其失稳类型可与图 3 相对应。图 6 为煤样典型宏观破坏及过渡示意。

表3 煤样试件在不同实验条件下的破坏特征  
Table 3 Failure characteristics of coal samples under different experimental conditions

组号	恒定温度/℃	浸泡时间/d	破坏特征	失稳类型
A	20	0	拉剪破坏	突发失稳
B	40	1	拉剪破坏	突发失稳
C	40	3	拉剪破坏	突发失稳
D	40	5	剪切破坏	准突发失稳
E	40	7	剪切破坏	渐进失稳
F	60	1	拉剪破坏	突发失稳
G	60	3	拉剪破坏	突发失稳
H	60	5	拉剪破坏	渐进失稳
I	60	7	剪切破坏	渐进失稳

### 2.3.2 碎屑尺寸分布

为了进一步分析超临界水浸泡时间对煤样破坏特征的影响,每次试验后对煤样碎屑进行收集,后通

过筛网依次筛分,筛分粒径共分为10个等级(1.2~40 mm),粉筛流程与结果如图7、图8所示。

由图8a可知,在未经 $\text{ScCO}_2$ 浸泡或经 $\text{ScCO}_2$ 浸泡1 d后,煤样受压破坏后的破碎粒度大多位于1.2~25 mm。伴随着浸泡时间的增加,其粒度区间不断增加,最终破碎颗粒主要集中在31.5 mm以上,甚至更多集中于40 mm以上。一般情况下,曲线的斜率可以反映一定粒度区间的质量占比,当未浸泡时,最大坡度出现在20~25 mm,该区间质量分数为26%;当浸泡时间达1 d时,B、F组最大坡度分别出现在25~31.5、20~25 mm,二者质量分数约为26.8%;当浸泡时间达3 d时,C、E组最大坡度分别出现在大于40 mm与31.5~40 mm,该区间质量分数分别为58.4%、24%;当试件浸泡5 d后,D、F、H、I组最大坡度均出现在大于40 mm区间,质量分数分别为59%、62%、53.5%、56%。显然,碎煤质量分数

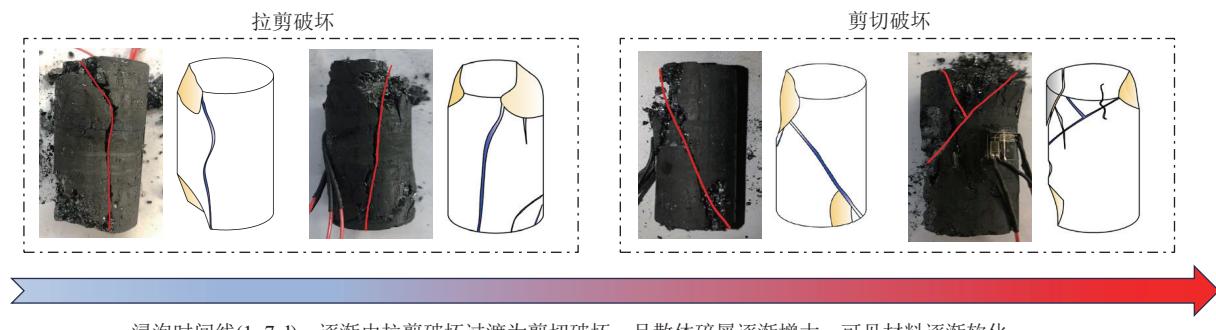


图6 煤样典型宏观破坏及过渡示意  
Fig.6 Typical macroscopic failure and transition diagram of coal sample

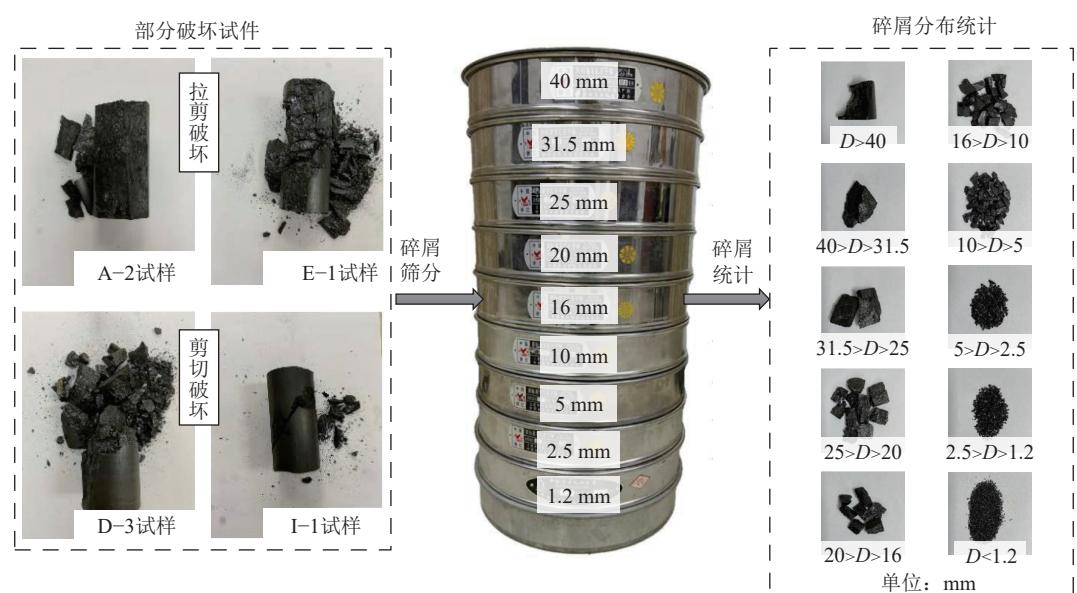


图7 煤样宏观破坏碎屑分布统计  
Fig.7 Distribution Statistical distribution of macroscopic failure fragments in coal samples

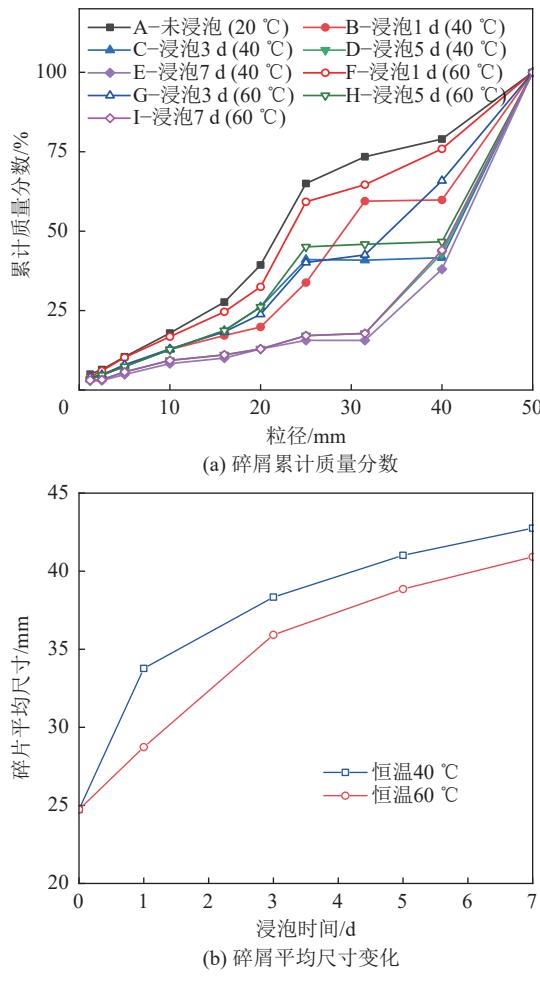


Fig.8 Characteristics of clastic particle size distribution

曲线中最大坡度不断向后推移,且最大质量分数区间随浸泡时间的增加而增加。

为进一步量化煤体破碎颗粒尺寸分布,引入平均碎片尺寸参数  $d_m$ <sup>[24]</sup>,其表达式为

$$d_m = \frac{\sum (w_i d_i)}{\sum w_i} \quad (3)$$

其中,  $d_m$  为煤样破碎颗粒的平均碎片尺寸, mm;  $d_i$  为取相邻 2 个筛选孔径为单个区间, 取 2 个筛选孔径的中值, mm;  $w_i$  为各筛选孔径区间的占比, %。基于式(3)得出煤样碎屑平均尺寸变化(图 8b)。

由图 8b 可以看出,当浸泡时间由 0 增至 7 d 时,碎屑平均尺寸从 24.74 mm 增加到 40.92 ~ 42.75 mm, 碎屑平均尺寸持续增加。结合图 4、图 5 可以看出,煤样的破碎粒径分布与煤样的力学强度参数呈负相关关系。因此,随着  $\text{ScCO}_2$  浸泡时间的增加,力学强度逐渐降低,破坏模式逐渐改变,碎屑平均尺寸逐渐增大。

### 3 $\text{ScCO}_2$ 浸泡后煤裂隙扩展及损伤劣化规律

$\text{ScCO}_2$  会蚀损煤体的微细观结构,为从微细观角度研究  $\text{ScCO}_2$  作用后的煤体试件内部裂隙扩展作用规律,借助工业 CT 扫描系统,对经  $\text{ScCO}_2$  浸泡 0、1、3、5、7 d 后的煤体试件微观结构进行 CT 扫描测试,分析其内部裂纹扩展演化特征,并探究瓦斯对煤体的损伤劣化规律<sup>[25]</sup>。

#### 3.1 基于 CT 灰度图分析孔裂隙变化情况

通过 CT 扫描系统对试件的扫描结果,对原始数据进行处理,并导出 CT 扫描切片图像。考虑到 Z 轴切片数较大,选取 XY 断面 6 层切片进行分析,图像切片见表 4。

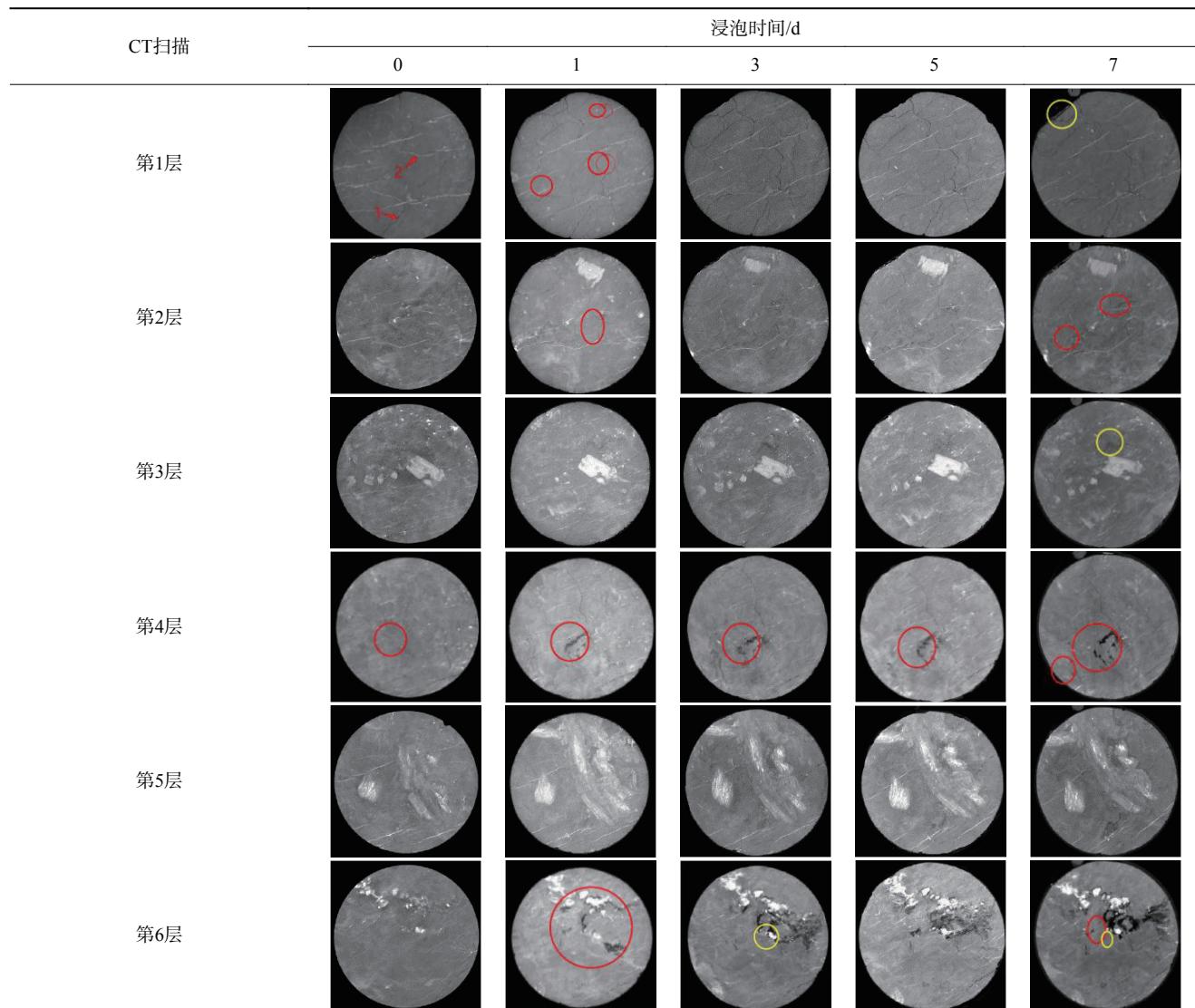
在 CT 扫描切片灰度图中,亮度越大代表物质高密度区域,反之密度越低则其亮度越低。由于煤中孔隙、裂隙密度较低,故在切片中显示为黑色,相反硬质矿物密度较大,在切片显示为白色。由第 1—6 层首切片灰度图可以看出,未经处理的原始试件其内部存在一定数量的原生裂隙与矿物质,分布极不均匀,这是因为煤是一种非均质矿石,内部含有很多矿物,其被不同的层理、节理分割,各向异性显著。从 CT 扫描切片灰度图挑选出变化较为明显的第 1、4、6 层切片进行着重分析,需要注意的是各切片孔裂隙发育情况大致相同,但会受非均质特性影响。

由第 1 层切片可以看出在经  $\text{ScCO}_2$  浸泡处理 1 d 时,明显观察到切片出现新生裂隙(红色线圈标记范围);在经  $\text{ScCO}_2$  处理 3 ~ 5 d 时,未出现明显的新裂隙产生,但原始裂隙的颜色加深,说明裂隙的开度增加。在经  $\text{ScCO}_2$  处理 7 d 时,白色的硬质矿物消失,出现沿硬质矿物的贯穿裂隙(黄色线圈标记范围),进而导致部分煤基质的脱落,这是由于  $\text{ScCO}_2$  会与矿物组分发生溶解反应,同时萃取煤体内部小分子有机化合物。

第 2 层切片孔裂隙发育规律基本与第 1 层切片基本一致,第 3 层与第 5 层  $\text{ScCO}_2$  浸泡前 5 d 内未有明显的裂纹扩展、孔裂隙发育等情况,这是由于煤体的非均质性引起的,但经  $\text{ScCO}_2$  浸泡 7 d 后,出现有机物被萃取产生“溶蚀孔洞”现象(黄色线圈标记范围)。

由第 4 层与第 6 层可以明显的看出  $\text{ScCO}_2$  对煤体内部小分子化合物萃取的效果,随浸泡时间的增加,煤基质中有机物逐渐被萃取,“溶蚀孔洞”逐渐扩大,其在切片中呈现出来愈发清晰(红色线圈标注处),同时白色硬质矿物逐渐被溶解,其在切片中呈现出来愈来愈小,逐渐消失(黄色圆圈标注处)。

表4 不同  $\text{ScCO}_2$  浸泡时间 CT 扫描图像切片  
Table 4 CT scan image sections for different supercritical  $\text{CO}_2$  soaking days

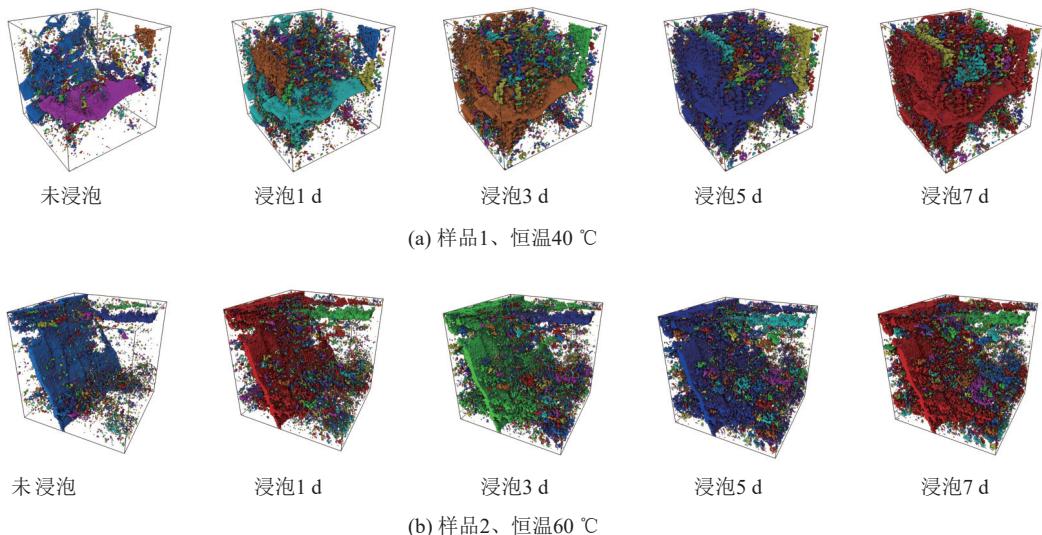


### 3.2 基于数字岩心分析试件内部孔裂隙变化

在完成试件 CT 扫描实验后, 利用 3D 数字岩心技术对获得的 CT 切片灰度图进行三维重建, 考虑到在重建运行过程中计算机的负担, 本次试验选取了一个  $200 \text{ pix} \times 200 \text{ pix} \times 200 \text{ pix}$  像素点的三维数据模型进行重建分析, 重建后的试件内部三维孔裂隙分布渲染图如图 9 所示, 后通过 avizo 软件对其三维数据模型进行试件内部孔裂隙数量的统计, 见表 5。

结合表 5 与图 9 可得, 未经处理的原始试件内部孔隙率为  $3.2\% \sim 3.4\%$ , 试件内部共有 10 019 条孔裂隙, 由于煤体的非均质性导致煤体内部的孔裂隙分布杂乱无章没有规律, 未经  $\text{ScCO}_2$  处理的原始试件内部除了一个较大的裂隙外, 大部分以孔隙和小裂隙为主, 且试件内部孔裂隙之间相对离散, 试件连通性较差, 不利于内部气体的运移; 浸泡 1 d 后, 试件

内部孔裂隙数量增加到  $21\,642 \sim 23\,048$  条, 试件内部孔隙率变为  $8.021\% \sim 8.972\%$ , 此时试件内部形成了更多的孔隙和小裂隙结构, 且这些新产生的孔裂隙结构主要集中在试件内部原生大裂隙周围; 浸泡 3 d 后, 试件内部孔裂隙数量达到  $30\,912 \sim 35\,328$  条, 孔隙率达到  $9.181\% \sim 10.882\%$ , 此时试件内部离散的孔裂隙结构逐渐趋于连接成团, 由相对独立的孔裂隙结构逐渐发育成较为连续的孔隙团, 且试件内部的孔隙和小裂隙的规模逐渐变少, 试件内部主要以中裂隙和大裂隙为主, 试件内部的孔裂隙连通性增大, 改善了试件的渗透性,  $\text{CO}_2$  吸附特性增强, 试件强度进一步被劣化; 浸泡 5 d 后, 试件内部孔裂隙数量最多达到  $36\,142 \sim 39\,751$  条, 孔隙率达到  $11.883\% \sim 12.633\%$ , 此时试件内部较为离散的孔裂隙结构也逐渐发育成较为连续的孔隙团, 且试件内部的孔隙和

图 9  $\text{ScCO}_2$  浸泡后煤样三维孔隙渲染图Fig.9 3D pore rendering of coal sample after  $\text{ScCO}_2$  immersion表 5 不同  $\text{ScCO}_2$  浸泡时间试件内部孔裂隙分布Table 5 Distribution of internal pore cracks in specimens with different supercritical  $\text{CO}_2$  soaking days

样品	恒定温度/℃	浸泡时间/d	孔裂隙数量/条	孔隙率/%
样品1	20(室温)	0	10 019	3.275
	40	1	23 048	8.972
	40	3	35 328	10.882
	40	5	39 751	12.633
	40	7	42 623	13.784
样品2	20(室温)	0	10 325	3.395
	60	1	21 642	8.021
	60	3	30 912	9.181
	60	5	36 142	11.883
	60	7	38 956	12.386

小裂隙的规模、数量进一步变少,在此之后,试件内部孔隙团与孔隙率变化幅度逐渐趋于稳定。

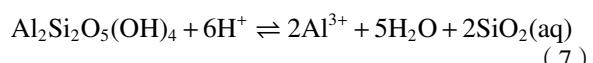
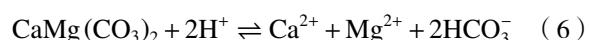
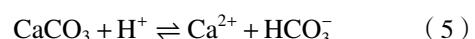
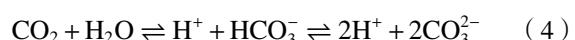
#### 4 煤体的 $\text{ScCO}_2$ 劣化机制

研究表明  $\text{ScCO}_2$  侵入煤体内部后,会与之发生一系列物化反应,其可通过萃取煤基质中的有机物,形成“溶蚀孔洞”,同时破坏晶体结构,进而导致内部孔隙团逐渐发育,最终导致宏观力学强度的改变<sup>[16,26]</sup>。与此同时,伴随着比表面积的增大,煤体吸附能力增加,其“溶胀效应”进一步增加孔裂隙发育,这也是造成煤体力学强度劣化的重要诱因之一。

##### 4.1 $\text{ScCO}_2$ 对煤体微观组分的改造作用

经  $\text{ScCO}_2$  作用后,煤体内部微观结构发生相应变化,其可通过 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外

光谱仪(FTIR)等对其微观组分变化进行测定,借助 CT、SEM 对其微观结构变化进行扫描重建,定位并量化裂隙发育区域。ZHANG 等<sup>[27]</sup>、CHEN 等<sup>[28]</sup>研究发现原煤矿物成分主要包括黏土矿物、碳酸盐类矿物、硫化物类矿物、氧化物类矿物,经  $\text{ScCO}_2$  处理后,内部高岭石、方解石、白云石等矿物组分发生反应,倘若煤基质具有一定的含水率,先与  $\text{ScCO}_2$  发生化学反应产生大量的  $\text{H}^+$ ,形成酸性混合溶液进一步与硅酸盐矿物发生反应。化学反应为



除矿物组分化学反应外,煤基质中有机物成分萃取也是造成“溶蚀孔洞”的重要原因,曾梦茹<sup>[29]</sup>、张宇杰等<sup>[30]</sup>通过 FTIR、GCMS 测定出  $\text{ScCO}_2$  对煤基质中有机成分的萃取性能,因无烟煤属高变质煤,其萃取反应多发生于 0~5 d。经  $\text{ScCO}_2$  萃取作用后,煤体内部微观结构发生改变,比表面积增大,伴随着煤基质吸附特性增强,同时将原先吸附在煤体上的  $\text{CH}_4$  置换出来,而这些重新吸附在煤体表面的  $\text{CO}_2$  根据 Gibbs 理论会改变煤体的表面能,导致煤体内部的孔裂隙结构发生改变,出现新裂纹或者原生裂纹的延展现象等。基于笔者微观结构扫描与前人研究发现,超临界二氧化碳对煤体的“溶蚀效应”与“溶胀效应”耦合作用,是导致煤体力学强度劣化的重要

原因,前者使煤体内部孔隙团逐渐发育,同时软化煤基质,后者再次促进孔裂隙发育,劣化程度进一步增加,由于煤种本身的影响,此次无烟煤的劣化时期主要集中在浸泡前期0~5 d,如图10所示。浸泡时间

超过5 d后劣化基本呈现平衡状态,即ScCO<sub>2</sub>-水-无烟煤反应伴随的矿物溶解和沉淀是一个动态变化过程,当浸泡时间超过5 d后,沉淀效应与溶蚀效应已经到达一个稳态<sup>[31]</sup>。

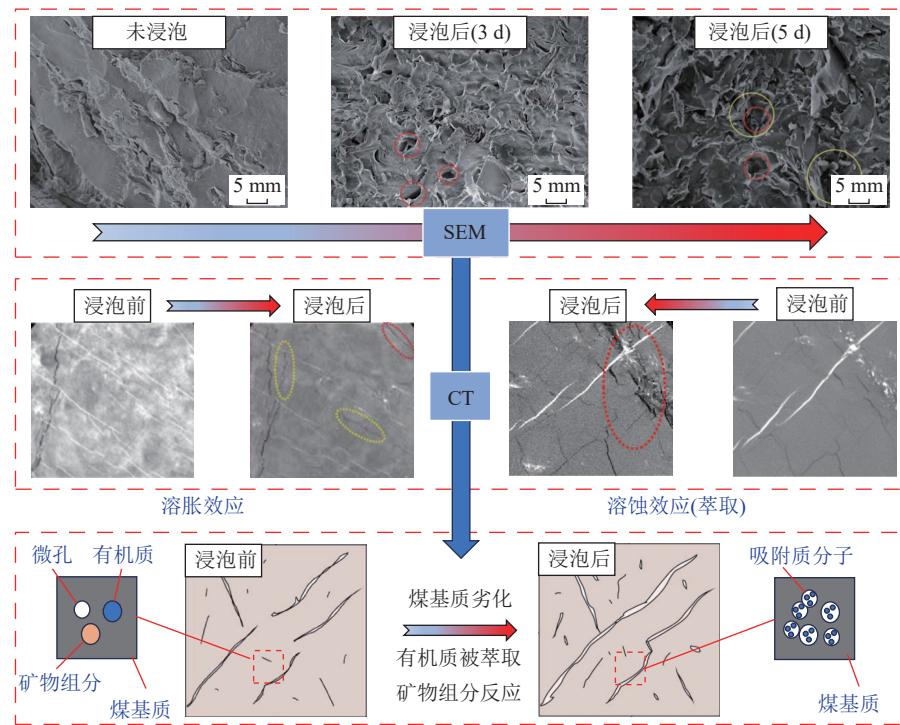


图10 ScCO<sub>2</sub>对煤体微观结构损伤机理  
Fig.10 Damage mechanism of ScCO<sub>2</sub> on coal microstructure

另外,孙可明等<sup>[32]</sup>基于室内试验发现ScCO<sub>2</sub>温度升高时,其对煤体内部矿物的溶蚀作用及有机物的萃取作用有所下降,相应的孔隙团发育数量减少,本文研究结果与此规律保持一致。究其根本是随温度的升高,ScCO<sub>2</sub>的溶解度逐渐降低,直接影响了其腐蚀能力和萃取能力;同时高温抑制了CO<sub>2</sub>溶于水生成H<sup>+</sup>化学反应的正向进行,进一步弱化了酸性条件下矿物的溶蚀作用。

#### 4.2 宏观力学强度损失机制

以上分析探讨ScCO<sub>2</sub>对煤体非力学效应和膨胀应力的耦合作用,为进一步阐述孔裂隙的微细观力学性质对煤体宏观层面的劣化关系,进行如下分析:

文献[33-34]提出,含瓦斯煤变形与破坏是由孔隙压力与外部体积应力所决定,其式可表述为

$$\sigma_i^e = \sigma_i - \phi p \quad (8)$$

其中,  $\sigma_i^e$  为有效应力, Pa;  $\sigma_i$  为外部应力, Pa;  $\phi$  为触点孔隙率, 取值0~1。  $p$  为孔裂隙ScCO<sub>2</sub>气体压力, Pa。然而,文献[35]认为,煤体中吸附了大量ScCO<sub>2</sub>气体将产生膨胀应力,故有效应力表述为

$$\sigma_i^e = \sigma_i - \phi p - \sigma_p \quad (9)$$

式中:  $\sigma_p$  为膨胀应力, Pa。

根据文献[36]可得,膨胀应力表达式为

$$\sigma_p = \frac{2a\rho RT(1-2\mu)\ln(1+bp)}{3V_0} \quad (10)$$

式中:  $\rho$  为煤体视密度, t/m<sup>3</sup>;  $\mu$  为煤体泊松比;  $R$  为通用气体常数, 取8.3143 J/(mol·K);  $T$  为绝对温度, K;  $a$  为在参考压力的极限吸附量, m<sup>3</sup>/t;  $b$  为吸附平衡常数, Pa<sup>-1</sup>;  $V_0$  为摩尔容积, 取224 L/mol。

将式(9)、式(10)代入Mohr-Coulomb强度理论中,得到剪切破坏强度条件:

$$\tau = C + \sigma_i^e \tan \varphi = C + \left[ \sigma_i - \phi p - \frac{2a\rho RT(1-2\mu)\ln(1+bp)}{3V_0} \right] \tan \varphi \quad (11)$$

式中:  $\tau$  为抗剪强度, MPa;  $C$  为黏聚力, MPa;  $\varphi$  为摩擦角, (°)。  $\sigma_1$  为远场最大压应力, Pa;  $\sigma_3$  为近场最小压应力, Pa;  $r$  为摩尔应力圆半径, Pa。

将式(11)应用到摩尔应力圆中,可得其圆心和半径,同时将式(10)代入式(11)求得ScCO<sub>2</sub>吸附后

煤样黏聚力  $C_p$ , 其表达式分别为

$$\sigma_p^e = \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} - \phi p - \sigma_p = \sigma_0^e - \phi p - \frac{2apRT(1-2\mu)\ln(1+bp)}{3V_0} \quad (12)$$

$$\tau_p^e = 0 \quad (13)$$

$$r_p^e = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} = r_0^e \quad (14)$$

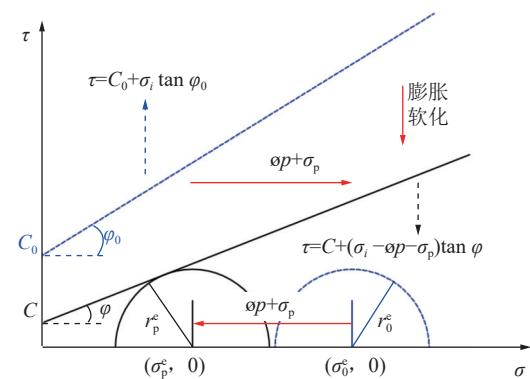
$$C_p = C_0 - \left[ \phi p + \frac{2apRT(1-2\mu)\ln(1+bp)}{3V_0} \right] \tan \varphi \quad (15)$$

由式(12)—式(15)可知, 当煤体经过 ScCO<sub>2</sub> 浸泡后, 摩尔应力圆半径  $r_p^e$  未发生变化, 圆心位置向左偏移, 同时其包络线向右偏移, 伴随着煤基质内部黏土矿物膨胀应力的影响, 内摩擦角与黏聚力均降低, 如图 11 所示。由此可知, 不同温度、压力状态下 ScCO<sub>2</sub> 对煤体微观层面的劣化进而会导致宏观层面的强度损失, 即在一定程度上弱化了煤体的力学性质。

#### 4.3 基于工程尺度 CO<sub>2</sub> 地质封存构想

图 12 为基于工程尺度 CO<sub>2</sub> 地质封存构想示意。结合当前 CO<sub>2</sub> 强化封存技术体系以及本文研究发现, 重点对采空区和深部储层改造 CO<sub>2</sub> 封存体系阐述以下内容:

1)对于上部采空区进行 CO<sub>2</sub> 地质封存而言, 其关键在于地层封盖性和充填载体物性的研究工作, 前者需在探明充填空间目标上下层裂隙延展性及其



注:  $C_0$  与  $C$  分别为考虑 ScCO<sub>2</sub> 吸附前、后的煤样黏聚力。  
 $r_p^e$  与  $r_0^e$  分别代表煤样内部有、无 ScCO<sub>2</sub> 的摩尔应力圆半径。

图 11 ScCO<sub>2</sub> 对煤体强度劣化示意  
Fig.11 Schematic diagram of strength deterioration of coal by ScCO<sub>2</sub>

研究区构造发育情况, 对关键层及下部重要区域进行注浆改性, 增加其密闭性; 后者以功能性充填体及吸附 CO<sub>2</sub> 封存载体为核心研究内容, 对煤柱实施注浆加固或柱旁充填措施, 避免煤柱宏观强度遭到二次劣化<sup>[37]</sup>。

2)对于深部煤体储层进行 CO<sub>2</sub> 地质封存而言, 其关键在于储层空间的压裂改造与逐级联合封存模式<sup>[38]</sup>, 将其分为 3 个阶段: 初次注入 ScCO<sub>2</sub> 劣化煤岩体、二次注入 ScCO<sub>2</sub> 实施压裂、高压注入 CO<sub>2</sub> 进行地质封存。当 CO<sub>2</sub> 注入至深部煤储层时, 优先与 CH<sub>4</sub> 甲烷产生竞争吸附, CO<sub>2</sub> 气体吸附在煤基质表面, CH<sub>4</sub> 被驱替。同时部分 CO<sub>2</sub> 与煤层中的水反应生成

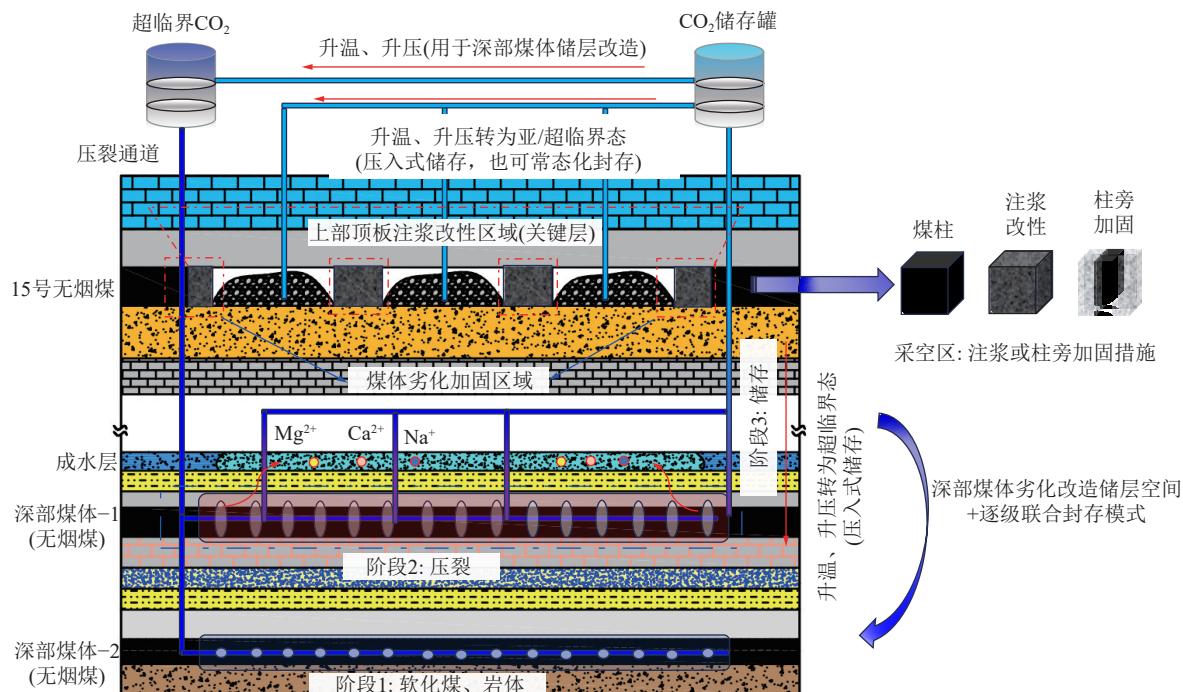


图 12 基于工程尺度 CO<sub>2</sub> 地质封存构想示意  
Fig.12 Schematic diagram of CO<sub>2</sub> geological storage based on engineering scale

$H^+$ ,进而与矿物发生化学反应,产生碳酸根沉淀,此时为煤层封存模式;若煤层顶底板具有含大量阳离子的砂岩咸水层,则剩余  $CO_2$  气体运移至砂岩储层,发生矿化封存机理,此时为咸水层封存模式,二者结合最终实现了  $CO_2$  的逐级封存。

## 5 结 论

1)  $ScCO_2$  对无烟煤力学特性劣化特性具有一定的时间效应,基于不同浸泡时间下单轴抗压强度的损失提出劣化度,得出劣化度与浸泡时间呈线性递增关系,即随浸泡时间的增加,煤体抗压强度、弹性模量均逐渐降低,但劣化主要时期为 0~5 d,伴随着浸泡时间的增加,劣化效应逐渐减弱,逐渐趋于某一定值,在此期间煤样试件单轴加载破坏模式由拉剪破坏转变为剪切破坏,其碎屑颗粒的平均碎片尺寸增大,同比恒温 60 °C 条件下,恒温 40 °C 的  $ScCO_2$  对煤体劣化作用较为明显。

2) 借助 CT 扫描系统表征煤体孔隙结构发现,未经处理的原始煤样内部存在一定数量的原生裂隙与矿物质,分布极不均匀,各向异性显著。随着  $ScCO_2$  浸泡时间的增加,白色矿物质消失,煤基质中有机物被萃取,“溶蚀孔洞”逐渐扩大,新生孔裂纹不断发育,裂隙开度增加。结合三维数据模型重构,经  $ScCO_2$  浸泡后煤样内部孔裂隙在 0~5 d 迅速发育成较为连续的孔隙团,此后内部孔裂隙缓慢发育,逐渐趋于稳定。

3) 从微观层面讨论了煤样经  $ScCO_2$  浸泡后的损伤机理,其分为 2 个阶段,分别是“溶蚀效应”与“溶胀效应”,二者相互影响,加剧“溶蚀孔洞”发育、晶体结构破坏、内部孔隙团连通,致使煤体宏观力学强度发生改变;从宏观层面考虑吸附气体引起的煤体膨胀应力与有效应力的关系,结合 Mohr-Coulomb 强度准则,构建了  $ScCO_2$  浸泡条件下宏观强度损失的数学模型,即  $ScCO_2$  作用导致摩尔应力圆向左偏移,包络线向右偏移,内摩擦角与黏聚力均变小,最终导致煤体宏观强度的损失。

## 参考文献(References):

- [1] 桑树勋,牛庆合,曹丽文,等.深部煤层  $CO_2$  注入煤岩力学响应特征及机理研究进展[J].*地球科学*,2022,47(5):1849~1864.  
SANG Shuxun, NIU Qinghe, CAO Liwen, et al. Mechanical response characteristics and mechanism of coal-rock with  $CO_2$  injection in deep coal seam: A review[J]. *Earth Science*, 2022, 47(5): 1849~1864.
- [2] 张鸿翔,李小春,魏宁.二氧化碳捕获与封存的主要技术环节与问题分析[J].*地球科学进展*,2010,25(3):335~340.  
ZHANG Hongxiang, LI Xiaochun, WEI Ning. The major technology track and analysis about carbon dioxide capture and storage[J]. *Advances in Earth Science*, 2010, 25(3): 335~340.
- [3] 桑树勋,袁亮,刘世奇,等.碳中和地质技术及其煤炭低碳化应用前瞻[J].*煤炭学报*,2022,47(4):1430~1451.  
SANG Shuxun, YUAN Liang, LIU Shiqi, et al. Geological technology for carbon neutrality and its application prospect for low carbon coal exploitation and utilization[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(4): 1430~1451.
- [4] 李宁,金之钧,张士诚,等.水/超临界二氧化碳作用下的页岩微观力学特性[J].*石油勘探与开发*,2023,50(4):872~882.  
LI Ning, JIN Zhijun, ZHANG Shicheng, et al. Micro-mechanical properties of shale due to water/supercritical carbon dioxide-rock interaction[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2023, 50(4): 872~882.
- [5] 梁卫国,张倍宁,韩俊杰,等.超临界  $CO_2$  驱替煤层  $CH_4$  装置及试验研究[J].*煤炭学报*,2014,39(8):1511~1520.  
LIANG Weiguo, ZHANG Beining, HAN Junjie, et al. Experimental study on coal bed methane displacement and recovery by supercritical carbon dioxide injection[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(8): 1511~1520.
- [6] 张俊超.模拟超临界  $CO_2$  注入高阶煤体积应变及力学性质变化特征研究[D].徐州:中国矿业大学,2016.  
ZHANG Junchao. Study on the volume strain and mechanical property variation with simulation of supercritical  $CO_2$  injection into the high rank coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017.
- [7] 牛庆合.超临界  $CO_2$  注入无烟煤力学响应机理与可注性试验研究[D].徐州:中国矿业大学,2020.  
NIU Qinghe. Experimental study on the mechanical response mechanism and injectivity with supercritical  $CO_2$  injection in anthracite cite[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [8] 贺伟,梁卫国,张倍宁,等.不同煤阶煤体吸附储存  $CO_2$  膨胀变形特性试验研究[J].*煤炭学报*,2018,43(5):1408~1415.  
HE Wei, LIANG Weiguo, ZHANG Beining, et al. Experimental study on swelling characteristics of  $CO_2$  adsorption and storage in different coal rank[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(5): 1408~1415.
- [9] VIETE D R, RANJITH P G. The effect of  $CO_2$  on the geomechanical and permeability behaviour of brown coal: Implications for coal seam  $CO_2$  sequestration[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 66(3): 204~216.
- [10] SAMPATH K H S M, PERERA M S A, LI D Y, et al. Characterization of dynamic mechanical alterations of supercritical  $CO_2$ -interacted coal through gamma-ray attenuation, ultrasonic and X-ray computed tomography techniques[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 174: 268~280.
- [11] PIRZADA M A, ZOORABADI M, LAMEI RAMANDI H, et al.  $CO_2$  sorption induced damage in coals in unconfined and confined stress states: a micrometer to core scale investigation[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 198: 167~176.
- [12] 白冰,李小春,刘延锋,等. $CO_2$ -ECBM 中气固作用对煤体应力和强度的影响分析[J].*岩土力学*,2007,28(4):823~826.

- BAI Bing, LI Xiaochun, LIU Yanfeng, et al. Preliminary theoretical study on impact on coal caused by interactions between CO<sub>2</sub> and coal[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2007, 28(4): 823–826.
- [13] 岳立新, 孙可明, 张凤嘉, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 作用下有效应力对煤体渗透性影响[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2013, 32(9): 1157–1160.
- YUE Lixin, SUN Keming, ZHANG Fengjia, et al. Effect of effective stress on coal sample permeability under supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of Liaoning Technical University (Natural Science)*, 2013, 32(9): 1157–1160.
- [14] LIU S Q, MA J S, SANG S X, et al. The effects of supercritical CO<sub>2</sub> on mesopore and macropore structure in bituminous and anthracite coal[J]. *Fuel*, 2018, 223: 32–43.
- [15] LIU C J, WANG G X, SANG S X, et al. Fractal analysis in pore structure of coal under conditions of CO<sub>2</sub> sequestration process[J]. *Fuel*, 2015, 139: 125–132.
- [16] 肖畅, 王开, 张小强, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 作用后无烟煤力学损伤演化特性及机理[J]. 煤炭学报, 2022, 47(6): 2340–2351.
- XIAO Chang, WANG Kai, ZHANG Xiaoqiang, et al. Mechanical damage evolution characteristics and mechanism of anthracite treated with supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(6): 2340–2351.
- [17] 刘佳佳, 聂子硕, 于宝种, 等. 超临界二氧化碳对煤体增透的作用机理及影响因素分析[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(2): 204–216.
- LIU Jiajia, NIE Zishuo, YU Baozhong, et al. Analysis of the mechanism and influencing factors of supercritical carbon dioxide on coal permeability enhancement[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(2): 204–216.
- [18] 王磊, 陈礼鹏, 刘怀谦, 等. 不同初始瓦斯压力下煤体动力学特性及其劣化特征[J]. 岩土力学, 2023, 44(1): 144–158.
- WANG Lei, CHEN Lipeng, LIU Huaiqian, et al. Dynamic behaviors and deterioration characteristics of coal under different initial gas pressures[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2023, 44(1): 144–158.
- [19] WANG G, QIN X J, SHEN J N, et al. Quantitative analysis of microscopic structure and gas seepage characteristics of low-rank coal based on CT three-dimensional reconstruction of CT images and fractal theory[J]. *Fuel*, 2019, 256: 115900.
- [20] 王登科, 张平, 浦海, 等. 温度冲击下煤体裂隙结构演化的显微 CT 实验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2018, 37(10): 2243–2252.
- WANG Dengke, ZHANG Ping, PU Hai, et al. Experimental research on cracking process of coal under temperature variation with industrial micro-CT[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2018, 37(10): 2243–2252.
- [21] JIANG C B, YANG Y, WEI W H, et al. A new stress-damage-flow coupling model and the damage characterization of raw coal under loading and unloading conditions[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2021, 138: 104601.
- [22] 张艳博, 徐跃东, 刘祥鑫, 等. 基于 CT 的岩石三维裂隙定量表征及扩展演化细观研究[J]. 岩土力学, 2021, 42(10): 2659–2671.
- ZHANG Yanbo, XU Yuedong, LIU Xiangxin, et al. Quantitative characterization and mesoscopic study of propagation and evolution of three-dimensional rock fractures based on CT[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2021, 42(10): 2659–2671.
- [23] 王磊, 刘怀谦, 谢广祥, 等. 含瓦斯煤孔裂隙结构精细表征及强度劣化机制[J]. 岩土力学, 2021, 42(12): 3203–3216.
- WANG Lei, LIU Huaiqian, XIE Guangxiang, et al. Fine characterization of the pore and fracture structure and strength degradation mechanism of gas bearing coal[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2021, 42(12): 3203–3216.
- [24] WENG L, WU Z J, LIU Q S, et al. Energy dissipation and dynamic fragmentation of dry and water-saturated siltstones under sub-zero temperatures[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2019, 220: 106659.
- [25] 何立国. 超临界 CO<sub>2</sub> 作用下煤体宏观力学特性及细观结构研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- HE Liguo. Study on macro mechanical properties and micro structure of coal under supercritical CO<sub>2</sub>[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [26] 张小东, 张瑜, 张硕, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 对高阶构造煤微观结构的影响机制[J]. 煤田地质与勘探, 2023, 51(5): 45–53.
- ZHANG Xiaodong, ZHANG Yu, ZHANG Shuo, et al. Influencing mechanisms of SC-CO<sub>2</sub> extraction on the microstructures of high-rank tectonic coals[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(5): 45–53.
- [27] ZHANG G L, RANJITH P G, LI Z S, et al. Application of synchrotron ATR-FTIR microspectroscopy for chemical characterization of bituminous coals treated with supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Fuel*, 2021, 296: 120639.
- [28] CHEN K, LIU X F, WANG L K, et al. Influence of sequestered supercritical CO<sub>2</sub> treatment on the pore size distribution of coal across the rank range[J]. *Fuel*, 2021, 306: 121708.
- [29] 曾梦茹. 不同温度超临界 CO<sub>2</sub> 条件下煤微观结构特征及改造机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- ZENG Mengru. Study on the coal microstructural characteristics and transformation mechanism treated by supercritical CO<sub>2</sub> at different temperatures[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.
- [30] 张宇杰, 郭红光, 李治刚, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取提高褐煤生物甲烷产气模拟实验[J]. 煤炭学报, 2021, 46(10): 3278–3285.
- ZHANG Yujie, GUO Hongguang, LI Zhigang, et al. Promoted microbial degradation of lignite by supercritical CO<sub>2</sub> extraction to enhance coalbed methane production[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(10): 3278–3285.
- [31] 代旭光, 王猛, 冯光俊, 等. 超临界 CO<sub>2</sub>-水-页岩作用矿物溶蚀/沉淀特征及其对页岩吸附性的影响[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2813–2826.
- DAI Xuguang, WANG Meng, FENG Guangjun, et al. Mineralogical erosion and precipitation characteristics and their effects on adsorption property of shale during scCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-shale interaction [J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(7): 2813–2826.
- [32] 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-温度耦合规律试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2013, 32(S2): 3760–3767.

- SUN Keming, WU Di, SU Aiguo, et al. Experimental study on the coupling law of coal permeability and pore pressure-effective volume stress-temperature under the action of supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2013, 32(S2): 3760–3767.
- [33] 王登科, 张航, 魏建平, 等. 基于工业CT扫描的瓦斯压力影响下含瓦斯煤裂隙动态演化特征[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(11): 3550–3564.
- WANG Dengke, ZHANG Hang, WEI Jianping, et al. Dynamic evolution characteristics of fractures in gas-bearing coal under the influence of gas pressure using industrial CT scanning technology[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(11): 3550–3564.
- [34] 卢平, 沈兆武, 朱贵旺, 等. 含瓦斯煤的有效应力与力学变形破坏特性[J]. *中国科学技术大学学报*, 2001, 31(6): 686–693.
- LU Ping, SHEN Zhaowu, ZHU Guiwang, et al. The effective stress and mechanical deformation and damage characteristics of gas-filled coal[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2001, 31(6): 686–693.
- [35] 李祥春, 郭勇义, 吴世跃, 等. 考虑吸附膨胀应力影响的煤层瓦斯流-固耦合渗流数学模型及数值模拟[J]. *岩石力学与工程学报*, 2007, 26(S1): 2743–2748.
- LI Xiangchun, GUO Yongyi, WU Shiyue, et al. Mathematical model and numerical simulation of fluid-solid coupled flow of coal-bed gas considering swelling stress of adsorption[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2007, 26(S1): 2743–2748.
- [36] 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.
- [37] 王双明, 申艳军, 孙强, 等. “双碳”目标下煤炭开采扰动空间CO<sub>2</sub>地下封存途径与技术难题探索[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(1): 45–60.
- WANG Shuangming, SHEN Yanjun, SUN Qiang, et al. Underground CO<sub>2</sub> storage and technical problems in coal mining area under the “dual carbon” target[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(1): 45–60.
- [38] 张军建, 常象春, 吕大炜, 等. 双碳目标下煤层发育区CO<sub>2</sub>地质封存研究与评价[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(S1): 206–214.
- ZHANG Junjian, CHANG Xiangchun, LYU Dawei, et al. Carbon dioxide geological storage system in coal seam development area under the premise of double carbon target[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(S1): 206–214.