

聂尧,赵越超. 煤中多组分混合气体竞争吸附研究现状及工程应用[J]. 矿业科学学报, 2020, 5(1): 45-57. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2020.01.005

Nie Yao, Zhao Yuechao. Research status and engineering application of competitive adsorption of multicomponent mixed gases in coal[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2020, 5(1): 45-57. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2020.01.005

煤中多组分混合气体竞争吸附研究现状及工程应用

聂尧, 赵越超

中国矿业大学(北京) 应急管理与安全工程学院, 北京 100083

摘要:煤对气体的吸附特性是煤岩瓦斯动力灾害防治、提高煤层气采收率(ECBM)等研究的基础。煤层气中不仅含有 CH_4 ,同时含有 CO 、 CO_2 、 H_2S 以及其他烷烃类气体。在注气开采煤层气和煤层主动式瓦斯压力测定等工程中,不同气体由于吸附能力的差异会发生竞争吸附行为。首先,分析了煤中气体竞争吸附的机理,对比分析煤基质中多组分气体吸附平衡预测模型,并探讨了竞争吸附的影响因素、吸附膨胀特性以及吸附动力学行为。其次,结合现有研究阐述了 CO_2 -ECBM过程中的煤层渗透率降低、衍生的突出灾害风险以及超临界 CO_2 吸附等问题。最后,对煤中多组分气体吸附平衡预测模型、煤岩动力灾害防治、ECBM及PSA变压分离技术等工程应用进行了探讨。

关键词:煤;多组分混合气体;竞争吸附;研究现状;工程应用

中图分类号:TD 712

文献标志码:A

文章编号:2096-2193(2020)01-0045-13

Research status and engineering application of competitive adsorption of multicomponent mixed gases in coal

Nie Yao, Zhao Yuechao

School of Emergency Management and Safety Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China

Abstract: Adsorption characteristics of gases in coal are the basis of research on prevention and control of dynamic disasters of methane in coal mine and ECBM engineering. Coalbed methane contains not only CH_4 , but also CO , CO_2 , H_2S and other alkanes. Furthermore, in the projects of enhanced coalbed methane recovery by gas injection and pressure measurement by gas injection actively of coal seam, competitive adsorption behavior occurs due to the difference adsorption capacity of different gases in coal. First, the mechanism of competitive adsorption of gas in coal was analyzed. The multi-component gas adsorption equilibrium prediction model in coal porous media was compared and analyzed. The influencing factors, characteristics of adsorption swelling and adsorption dynamic behavior of competitive adsorption were discussed. Second, the phenomenon of permeability decay caused by the swelling deformation in the process of CO_2 -ECBM, the derived outburst disaster risk and the supercritical CO_2 adsorption were discussed. Finally, the adsorption equilibrium prediction model of multicomponent gases in coal, the engineering application of coal-rock dynamic disaster prevention, ECBM and PSA technology were discussed.

收稿日期:2019-03-02 修回日期:2019-06-20

基金项目:国家自然科学基金(51274206)

作者简介:聂尧(1991—),男,河南浚池人,博士研究生,主要从事矿井瓦斯防治、事故应急救援等方面的研究工作。Tel: 18813172989, E-mail: nyneil@163.com

Key words: coal; multicomponent gas mixture; competitive adsorption; research status; engineering application

煤对气体的吸附特性是煤岩动力灾害防治和 ECBM 工程等研究的基础^[1]。1996 年和 1998 年,在美国圣胡安盆地的 Allison 和 Tiffany 单元进行了早期 ECBM 试验,煤中多组分混合气体的竞争吸附行为逐渐成为研究的热点^[2-3]。CO₂-ECBM 工程中,CO₂ 与 CH₄ 的竞争吸附行为使得 CH₄ 被驱赶出来,这样既增加了煤层气采收率,又可以将 CO₂ 封存在煤层中,其微观发生机理如图 1 所示。此外,当进行煤层瓦斯压力测定时,为了节省时间会选择主动式补气方法来缩短测压周期,但充入的 CO₂ 等气体会和钻孔周围煤岩中的 CH₄ 产生竞争吸附^[5],从而对瓦斯压力测定结果造成影响。所以,开展多组分气体竞争吸附的研究具有重要意义。

本文对多元混合气体吸附的机理、吸附平衡方程、影响因素、膨胀和滞后特性等进行了总结归纳,并且针对目前存在的问题和工程应用进行了探讨。

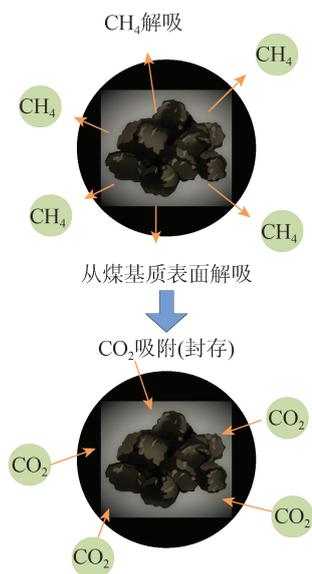


图 1 CO₂-ECBM 微观发生机理

Fig. 1 Microscopic mechanism of CO₂-ECBM

1 气体的吸附行为

吸附现象很早之前就被人们发现并且加以利用。1773 年,Sheele 首先对气体在木炭中的吸附现象进行了观察。20 世纪中期后,随着“界面科学”的迅速发展,吸附分子之间的作用开始被研究^[6]。吸附的本质是吸附质与吸附剂之间发生了作用,而跟吸附作用相反的是脱附作用,其实质是

吸附质离开吸附剂表面使得吸附量减少^[7]。根据吸附的力和能量分类,吸附一般分为物理吸附和化学吸附^[8]。物理吸附一般是吸附质和吸附剂之间受到了分子力(范德华力)的作用^[9]。任何分子间范德华力均会存在,因此具有非专一性,在表面上可吸附多层,并且在物理吸附过程中吸附剂和吸附质之间并不发生化学反应。化学吸附一般是吸附剂表面分子与吸附质分子之间发生电子的转移、共有或交换,从而形成化学键的吸附。煤对气体的吸附一般认为是物理吸附。

2 煤中多元混合气体竞争吸附

2.1 多元混合气体竞争吸附机理

当多种气体共存于同一环境中,吸附会变得有选择性。物理吸附的选择性主要是因为吸附质之间的相互作用而导致对吸附位的竞争,从而影响到吸附剂总吸附量和各组分气体的吸附量。吸附质分子的极性和气体分子动力学的直径是影响竞争吸附的重要因素^[10]。

大量研究表明,煤对 N₂、CH₄、CO₂ 的吸附能力由大到小依次为 CO₂>CH₄>N₂。聂百胜^[11] 研究认为,煤对 CO₂ 的吸附势能是要大于 CH₄ 和 N₂ 的。林柏泉等^[12] 根据多组分气体竞争吸附的实验结果,提出混合气体中吸附能力强弱排序为 CO₂>CH₄+CO₂>CH₄>N₂+CH₄>N₂。此外,C₂H₄、C₂H₂ 和 C₃H₆ 是评估煤自燃发展程度的重要指标,Agnieszka^[13] 通过实验研究认为煤对这三种气体吸附能力的排序为 C₂H₂>C₃H₆>C₂H₄。

多组分混合气体吸附解吸过程的实验研究中,有学者^[14] 提出分为两类:一类是竞争吸附行为,另一类是置换吸附-解吸。这里的置换吸附-解吸行为实际上仍然可以归纳为竞争吸附的一种,主要差别在实验方法上。竞争吸附指的是多组分混合气体在一定温度和压力下同时注入到煤体中,注入气体在相同环境中根据自身分子动力学直径、吸附势强弱等对煤孔隙表面的吸附位进行竞争占取的过程。而置换吸附-解吸则首先将煤体进行抽真空并注入 CH₄ 达到吸附平衡,其次在一定温压下主动向 CH₄ 吸附平衡的煤体中注入 CO₂、N₂ 等气体,最终依靠注入气体的吸附势优势或者整体压力和组分压力的改变,将气体从煤孔隙表面吸附位上替换

出来。两种实验系统如图 2 所示。这两种吸附本质上都是不同气体根据自身吸附能力的强弱对煤孔隙中吸附位置的竞争,不同在于前者是两种气体同时注入产生的竞争,后者则是一种气体对另一种吸附气体的替换。杨宏民等^[15]

对这两种不同吸附方式进行了实验研究,结果显示同温同压和同样配比浓度情况下,混合气体总吸附量、CO₂ 和 CH₄ 的分组分吸附量都显示出同样的规律,因此他认为两种竞争吸附实验方式是等效的。

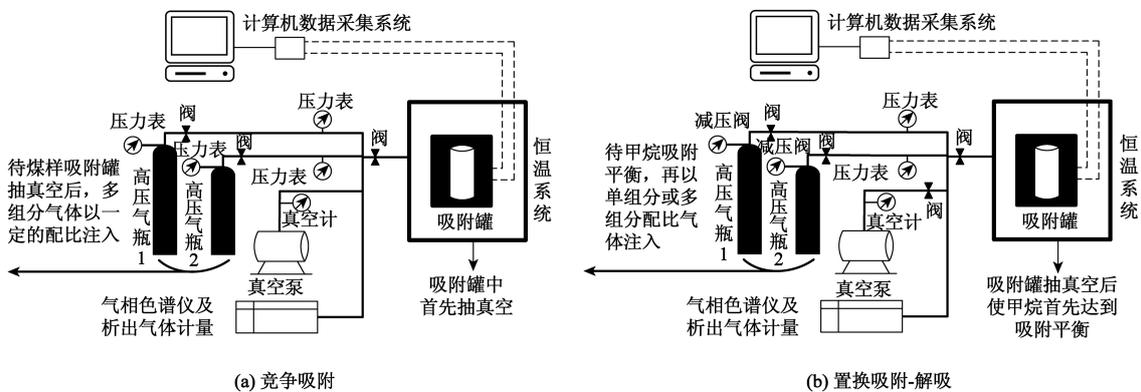


图 2 两种实验系统示意

Fig. 2 Schematic diagram of two experimental systems

2.2 吸附平衡模型

2.2.1 模型介绍

多组分吸附平衡模型是多元混合气体吸附的重要研究内容,其原理是根据单组分气体吸附实验结果结合多组分吸附模型来预测多组分吸附。近些年国内外学者在一些经典单组分气体等温吸附模型基础上构建了一些多组分气体吸附平衡模型。

2.2.1.1 扩展的 Langmuir 方程

Langmuir^[16] 吸附模型广泛应用于单组分吸附中,其等温线方程的表达式如下:

$$V = a \frac{bp}{1 + bp} = \frac{V_L p}{P_L + p} \quad (1)$$

式中, V 为吸附量, cm^3/g ; a 为 Langmuir 吸附常数, cm^3/g ; b 为 Langmuir 压力常数, $\frac{1}{\text{MPa}}$; p 为气体压力, MPa ; V_L 和 P_L 为 Langmuir 常数。

在此基础上发展了扩展的 Langmuir 方程^[17] (E-L), 其原理主要是通过单组分气体吸附实验结果来预测不同分压下各组分吸附量, 表达式如下:

$$V_i = \frac{V_{L_i} p_i}{P_{L_i} \left[1 + \sum_{j=1}^n \left(\frac{p_j}{P_{L_j}} \right) \right]} \quad (2)$$

式中, V_i 为混合气体中 i 组分吸附量, cm^3/g ; V_{L_i} 和 P_{L_i} 为煤基质吸附单组分气体时的 Langmuir 常数; p_i 为吸附平衡下气体组分 i 的分压, MPa ; n 为多组分混合气体的组分数。

根据热力学一致性, 该模型要求各组分平衡饱

和吸附量必须相等。

2.2.1.2 负载比关联式(LRC)

负载比关联式是根据 Langmuir 修正式 (Langmuir-Freundlich 方程) 经过扩展得到的, 其表达式如下^[18]:

$$\theta_i = \frac{n_i}{n_i^0} = \frac{(b_i p_i)^{q_i}}{1 + \sum_{i=1}^m (b_i p_i)^{q_i}} \quad (3)$$

式中, θ_i 为组分 i 的表面覆盖率; n_i 为组分 i 在对应分压下的吸附量, cm^3/g ; n_i^0 为组分 i 的饱和吸附量, cm^3/g ; p_i 为吸附平衡下组分气体 i 的分压, MPa ; b_i 为 Langmuir 压力常数, $\frac{1}{\text{MPa}}$; q 为吸附剂表面不均匀参数。

与 Langmuir 扩展方程相比, 负载比关联式较 E-L 方程多了吸附剂表面不均匀参数 q , 但缺乏理论基础, 并且在低压条件下不满足 Henry 定律, 一般只作为经验公式使用。

2.2.1.3 经典热力学模型

该类模型是以 Gibbs 关于物质吸附的基础热力学关系为基础, 并考虑吸附相的状态及与吸附剂的关系推导得出的, 主要有:

(1) 理想吸附溶液理论模型 (IAST)。Myers 和 Prausnitz 在 1965 年提出了理想吸附溶液理论^[19] (IAST), 其将多组分混合气体视为理想溶液, 吸附剂是热力学惰性的, 表面积不随温度改变, 气体吸附质具有相同表面积, 用分散压的概念来描述

多组分吸附平衡。表达式如下:

$$x_1 + x_2 = 1, y_1 + y_2 = 1 \quad (4)$$

$$p_1^0 + x_1 = p_T y_1, p_2^0 + x_2 = p_T y_2 \quad (5)$$

$$\pi = \int_0^{p_1^0} \frac{V_1(p)}{p} dp = \int_0^{p_2^0} \frac{V_2(p)}{p} dp \quad (6)$$

$$\frac{1}{V} = \frac{x_1}{V_1^0} + \frac{x_2}{V_2^0} \quad (7)$$

式中, x_1, x_2 为混合气体吸附平衡时两种气体组分吸附相的体积分数; y_1, y_2 为混合气体吸附平衡时两气体组分气相的体积分数; p_1^0, p_2^0 为平衡状态两种气体的铺展压, MPa; $V_1(p), V_2(p)$ 为压力 p 时两种单组分气体等温吸附式 (Langmuir 等); V 为混合气体总吸附量, cm^3/g ; V_1^0, V_2^0 为与组分混合气体同温同压下两个单组分气体的吸附量, cm^3/g ; π 为表面压, MPa。

随着近些年多组分吸附理论的发展, 基于 IAST 提出了改进和修正的模型, 主要有 HIAST、MIAST、RAST、SPD 等。Galleja 和 Markmann^[20-21] 通过实验和数据拟合认为 IAST 以及修正模型预测的精度排序为: RAST \approx SPD $>$ MIAST \approx HIAST $>$ IAST。

(2) 空位溶液理论模型 (Vacancy Solution Model, VSM)。空位溶液理论^[22] 认为, 吸附平衡是两个不同组成的“空位”溶液之间的渗透平衡, 一个溶液代表气相, 另一个是吸附相。吸附质和空位组成了空位溶液, 空位是其假想存在的热力学实体, 由吸附相的状态方程和 Gibbs 吸附等温线可以导出描述单组分的吸附等温线方程

$$p = \left[\frac{n^0}{b_1} \frac{\theta}{(1-\theta)} \right] \left[\Lambda_{1v} \cdot \frac{1 - (1 - \Lambda_{v1})\theta}{\Lambda_{1v} + (1 - \Lambda_{1v})\theta} \right] \times \exp \left[- \frac{\Lambda_{v1}(1 - \Lambda_{v1})\theta}{1 - (1 - \Lambda_{v1})\theta} - \frac{(1 - \Lambda_{1v})\theta}{\Lambda_{1v} + (1 - \Lambda_{1v})\theta} \right] \quad (8)$$

式中, $1, v$ 分别代表第 1 组分和空位; b_1 是 Henry 常数; θ 是相对于极限吸附量 n^0 的覆盖率; $\Lambda_{v1}, \Lambda_{1v}$ 是被吸附气体与表面之间相互作用的 Wilson 参数。

$\Lambda_{v1}, \Lambda_{1v}, n^0$ 和 b_1 可通过顶点收敛法求得。

当用于多组分气体吸附时, 假设其是由 m 个组分和空位组成的溶液。对于组分 i , 根据两相平衡化学位相等的热力学判据, 可以导出吸附相的状态方程, 即

$$f_i y_i p = \gamma_i x_i n_i \frac{n_i^0 \Lambda_{iv}}{n_i^0 b_i} \exp(\Lambda_{vi} - 1) \exp\left(\frac{\pi a_i}{RT}\right) \quad (9)$$

$$n_i^0 = \sum x_i n_i^0 \quad (10)$$

$$- \frac{\pi a_i}{RT} = \left[1 + \frac{n_i^0 - n_i^0}{n_i} \right] \ln \gamma_v x_v \quad (11)$$

$$\sum x_i = \sum y_i = 1 \quad (i \neq v) \quad (12)$$

式中, f_i 为组分 i 在气相中的逸度; n_i 为吸附的总摩尔数; x_i, y_i 分别为吸附相和游离相的摩尔组分; R 为气体常数; T 为温度, K; a_i 为吸附质部分摩尔面积, m^2/kmol ; γ_i 为溶液活度系数。

基于单组分实验数据拟合参数和上述方程, 用试差法可预测多组分的吸附平衡。

2.2.1.4 二维气体状态方程(2D-EOS)

2D-EOS 本质是把吸附相视为气体分子在固体表面形成的二维非理想压缩气体。对于二元混合物, Hoory 等^[23] 通过二次和线性混合规则分别获得混合物的范德华常数 α 和 β , 并得到了 2D-EOS 方程的通用表达式

$$A\sigma = \frac{nRT}{1 - (\beta n)^m} - \frac{\alpha n}{1 + U\beta n - W(\beta n)^2} \quad (13)$$

式中, A 为比表面积, m^2/kg ; σ 为铺展压力, MPa; n 为单位质量吸附剂吸附的气体摩尔数, mol/kg ; α 和 β 为 EOS 状态方程参数。 m, U 及 W 取不同数值可得到特定形式的 2D-EOS 方程。

在温度恒定状态下, 利用吸附平衡时化学势相等平衡的判据和上述二维表面逸度就可以推导出平衡关系, 即

$$Z_a n_i f_i^a = k_i f_i^g \quad (14)$$

$$Z_a = \frac{A\sigma}{nRT} \quad (15)$$

式中, f_i^a 和 f_i^g 分别是气体组分 i 在吸附相中的逸度和气相中的逸度; k_i 为吸附量和压力比值; Z_a 为吸附相压缩因子。

通过上述平衡关系和二维气体状态方程对应的逸度方程及混合规则, 就可以预测多组分吸附平衡。

2.2.1.5 G-M 模型

Grant 和 Manes 基于吸附势理论, 以混合气体体积为参照, 提出了混合体系吸附平衡的 G-M 模型^[24], 即

$$\varepsilon_i = RT \ln \left(\frac{f_{s,i}}{f_i^*} \right) = RT \ln \left(\frac{x f_{s,i}}{f_i} \right) \quad (16)$$

式中, ε_i 表征单组分吸附势; $f_{s,i}$ 为组分 i 在平衡温度条件下饱和和蒸气压对应的逸度; f_i^* 表征单组分吸附相体积等于混合总吸附相体积时对应的逸度; x_i 为摩尔组分; f_i 为组分 i 在气相中的

逸度。

G-M 模型对较低压力下的多组分吸附平衡不适用。

2.2.1.6 N-A 方程

1993 年, Harpalani 等^[25] 提出一种简单的数值计算方法(N-A), 同样是用单组分实验结果预测多组分吸附结果。N-A 计算过程如下:

$$\begin{cases} p_1 = py_1, p_2 = py_2 \\ v_1 = \frac{V_{L1}p_1}{p + p_{L1}}, v_2 = \frac{V_{L2}p_2}{p + p_{L2}} \\ v = v_1 + v_2 \\ x_1 = \frac{v_1}{v}, x_2 = \frac{v_2}{v} \end{cases} \quad (17)$$

式中, y_1, y_2 分别为混合气体中各组分浓度, mol; p_1, p_2 分别为各组分分压, MPa; v_1, v_2 分别为两组分气体各自吸附量, cm^3/g ; x_1, x_2 分别为吸附相各组分浓度占比。

2.2.2 多组分模型对比分析

E-L 模型方程有严格的推导过程, 形式简单,

但未考虑吸附剂表面非均一性, 拟合精度往往不高。VSM 模型不能很好表征温度对吸附的影响且计算过程繁琐^[26]。

吴家全^[3]对 E-L、LRC、VSM、D-R、IAST 模型进行了比较分析, 认为 LRC 对多组分吸附预测精度最高, 但 LRC 缺乏理论基础, 并且对低压情况的预测精度较低。

崔永君^[10]利用无烟煤、长焰煤、焦煤分别进行了 $\text{CH}_4\text{-N}_2, \text{CH}_4\text{-CO}_2$ 的混合气体吸附, 并基于 N-A 方程、IAS 理论、E-L 方程预测了气体多组分吸附, 发现 N-A 方程预测精度最高。

综上所述, 各模型的预测精度差别与气体组分和实验条件有很大关系。若仅从方程计算角度看, E-L 方程、N-A 方程和 LRC 参数少且计算简单、避免迭代, IAST、VSM 等需要解非线性方程。但 IAST 是基于严格的热力学推导得出的, 所以一直是多组分吸附研究的热点。

世界各国的研究人员同时对 $\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{N}_2$ 的等温吸附进行了大量的实验研究, 摘要汇总见表 1。

表 1 气体竞争性吸附等温吸附实验研究摘要

Tab. 1 Summary of isothermal adsorption experimental study on gas competitive adsorption

煤样来源	Dry/Wet	吸附气体	最大实验压力/MPa	实验方法	作者
悉尼煤田(澳大利亚)	Dry/Wet	$\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$	6	重量法	Saghafi 等 ^[27]
鲁尔煤田(德国)	Dry/Wet	CO_2/CH_4	20	压力法	Yves 等 ^[28]
晋城矿区(中国)	Dry/Wet	N_2/CH_4	10	容量法	唐书恒等 ^[29]
石狩煤田(日本)	Dry	$\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$	6	容量法	Sohei 等 ^[30]
苏黎世煤(意大利)	Dry	$\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$	20	容量法	Ottiger 等 ^[31]
圣胡安盆地(美国)	Wet	$\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$	15	容量法/压力法	James 等 ^[32]
冈瓦纳系煤田(印度)	Dry	CO_2/CH_4	7.8(CH_4), 5.8(CO_2)	压力法	Pratik 等 ^[33]
沙尔克阿达斯煤田(巴西)	Dry/Wet	CO_2/CH_4	4.5	压力法	Cristian 等 ^[34]

2.3 吸附/解吸滞后现象

气体在多孔介质中发生物理吸附解吸时, 随着压力不断变大得到的等温吸附线与气体脱附时压力不断下降得到的等温脱附线未能完全重合的现象称为解吸滞后^[35-36], 如图 3 所示。

Ozdemir 和 Dutta^[37-38] 研究认为煤的吸附膨胀可能是滞后的原因, CO_2 等气体的注入会使煤产生一定程度的膨胀变形, 进而对气体竞争吸附的实验结果造成一定程度的影响。研究表明, CO_2 的滞后作用大于甲烷(图 4)。Zhang 和 Liu^[39] 依据测试所得四种煤的过量和绝对吸附等温线, 利用面积滞后指数 AHI 来表征滞后程度。

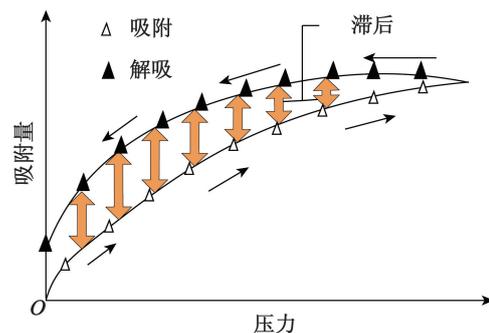


图 3 气体解吸滞后^[35]

Fig. 3 Gas desorption hysteresis

AHI 计算公式如下:

$$AHI = \left(\frac{A_{de} - A_{ad}}{A_{ad}} \right) \times 100\% \quad (18)$$

式中, A_{ad} 、 A_{de} 是等温吸附和解吸曲线下的面积。

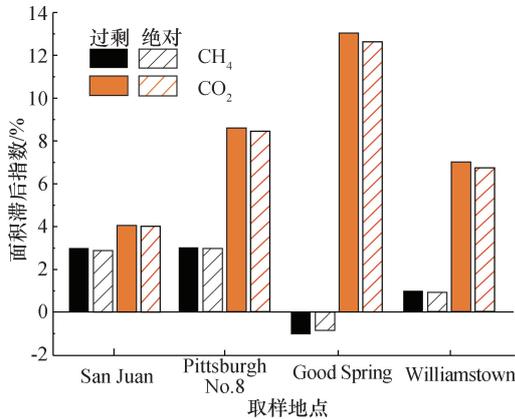
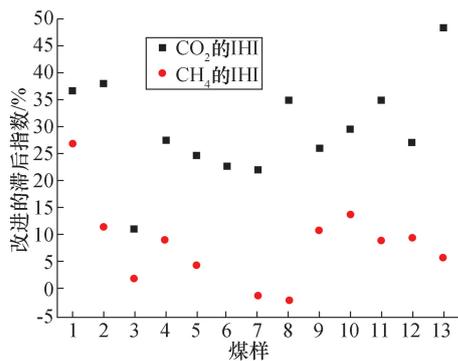


图4 基于过剩和绝对吸附量的 AHI 对比^[39]

Fig. 4 AHI comparison based on the excess and absolute adsorption volume

Wang 等^[36] 根据不同地点煤对 CO_2 和 CH_4 吸附-解吸实验数据和改进的滞后指数 (IHI) 比较了两种气体不同的滞后特性, 同样可以看出 CO_2 的滞后程度是要强于 CH_4 的 (图 5)。



1—Bogra coal; 2—Kenda coal; 3—Narayankuri coal; 4—Satgram coal;
5—Kalimati coal; 6—Local II coal; 7—Mugma Special coal;
8—SKAC 1 coal; 9—SKAC 2 coal; 10—15th Seam coal;
11—16th Top Seam; 12—16th Bottom Seam; 13—18th Seam coal

图5 CH_4 与 CO_2 吸附的 IHI 指数比较^[36]

Fig. 5 Comparison of IHI between methane and CO_2 adsorption

邢万丽^[40] 对不同组分配比的 CO_2 、 N_2 、 CH_4 混合气体进行了煤的吸附-解吸实验, 发现解吸曲线位于吸附曲线上方时出现解吸滞后现象, 认为是 CO_2 吸附造成煤孔隙闭合封存了其余参与气体, 并且 N_2 的等温吸附-解吸曲线并没有出现滞后现象。但是涂乙等^[41] 做了煤对 CO_2 、 N_2 、 CH_4 吸附解

吸实验, 发现 CO_2 、 CH_4 和 N_2 的解吸均会出现不同程度的滞后现象, 如图 6 所示。

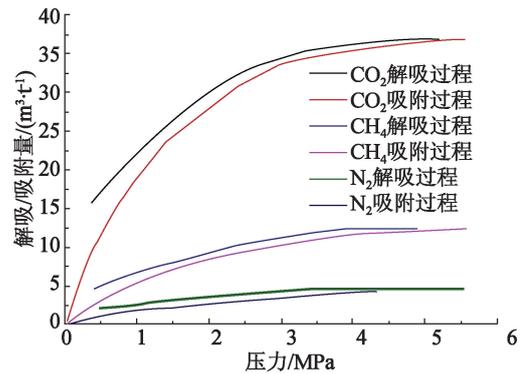


图6 N_2 、 CH_4 、 CO_2 吸附/解吸曲线 (20 °C)^[41]

Fig. 6 Adsorption/desorption curves of N_2 , CH_4 and CO_2 (20 °C)

综合大量研究, 解吸滞后的主要控制因素包括气体类型、煤样水分、最大气体压力、煤级等, 具体如下^[36]:

- (1) 煤对 CO_2 、 CH_4 、 N_2 的吸附-解吸均会出现不同程度的解吸滞后现象。
- (2) 多数情况煤干燥后滞后程度降低。
- (3) 不考虑其他因素的影响, 随着 CO_2 压力从亚临界到超临界的增加, 滞后程度增加, 并且 CO_2 吸附滞后程度强于 CH_4 。
- (4) 一些情况下, 吸附/解吸过程中滞后程度随煤级增加而增加。

2.4 吸附膨胀变形

气体的吸附和脱附行为会造成煤体的膨胀和收缩^[42]。根据能量平衡理论, 气体进入煤体时发生膨胀并且煤表面结构的膨胀能会转化为弹性能, 从而达到能量转化和平衡^[43]。当发生气体的竞争吸附时, 恒压条件下随时间推移气体之间的竞争置换行为变慢, 普遍认为是由于 CO_2 等的吸附导致煤体膨胀变形造成的。除 CO_2 外, 其他一些气体同样会引起煤体膨胀, 且膨胀影响度依次为 $\text{CO}_2 > \text{Xe} > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{Kr} > \text{CH}_4 > \text{CF}_4 > \text{Ar} > \text{N}_2$, 氦气和氖气引起的膨胀可忽略^[44]。Ottiger 等^[45] 建立了吸附膨胀程度的计算公式 (19), 并对 CO_2 、 N_2 和 He 对煤体膨胀进行了实验研究, 也得出了相似的结论, 如图 7 所示。

$$s = \frac{V^{\text{coal}} - V_0^{\text{coal}}}{V_0^{\text{coal}}} = \frac{V^s}{V_0^{\text{coal}}} \quad (19)$$

式中, s 为膨胀程度; V_0^{coal} 和 V^{coal} 为煤初始和最终的体积。

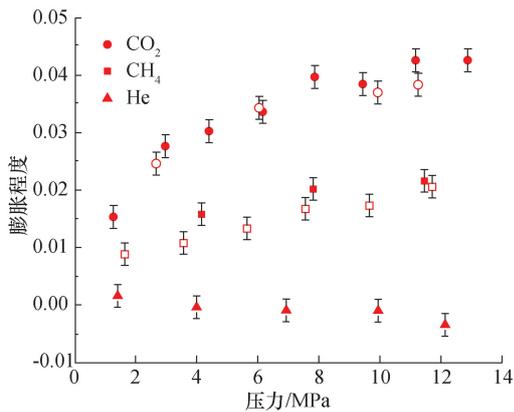


图7 煤在CO₂、CH₄和He作用下的体积膨胀^[45]
(45 °C及增压条件下)

Fig. 7 The volume expansion of coal under the action of CO₂, CH₄ and He (45 °C and pressurized conditions)

此外,为了表征吸附膨胀变化过程,Langmuir方程常被用来进行吸附膨胀等温线模型构建,表达式如下^[46]:

$$S = \frac{S_{\max}P}{p + p_s} \quad (20)$$

式中, S 为实验测量的应变(线性或体积); S_{\max} 为无限压力下的最大应变(线性或体积); p_s 为 S 等于 S_{\max} 一半时的气体压力,MPa。

2.5 气体吸附影响因素

2.5.1 含水率

多组分气体混合吸附过程中往往会受到很多因素的影响,含水率是重要的影响因素之一。有研究表明,低压条件下含水率与气体吸附能力成反比(图8)。

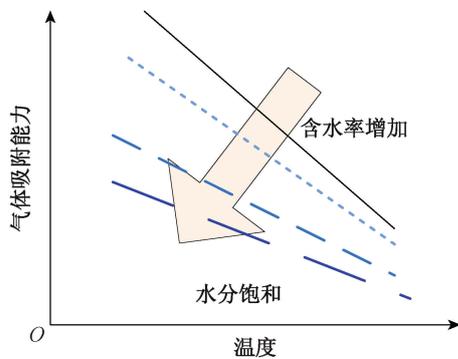


图8 煤在不同含水率和温度下的吸附能力^[47]

Fig. 8 Adsorption capacity of coal with different water contents and temperatures

聂百胜等^[48]通过水蒸气吸附法对颗粒煤进行了瓦斯吸附-解吸扩散实验,结果表明:瓦斯吸附-解吸能力随含水率增高而降低,煤的极限瓦斯解吸

量、初始扩散系数及解吸率均与含水率呈负相关关系。此外,水分对低等级煤吸附能力的影响强于高等级煤^[49]。

Wang等^[50]通过实验研究了CO₂-CH₄混合气体竞争吸附的微观机理和影响因素,发现随着含水率的提高,CO₂/CH₄的选择吸附性改变,并且CO₂较强的吸附能力进一步凸显。Huang等^[51]通过分子动力学模拟和蒙特卡洛方法对不同含水率条件下CO₂-CH₄混合气体的竞争吸附行为进行了研究,发现CO₂/CH₄吸附量随着含水量的增加而降低,水分对CO₂吸附的影响大于CH₄。

综上所述,煤体中的水分阻碍了气体在煤基质表面的扩散通道,并且在亚临界高压范围内煤体含水率和吸附量呈反比。CO₂的注入可以降低含水率,提高竞争吸附效率。

2.5.2 温度

温度会对气体的吸附造成一定影响。李树刚等^[52]基于热力学理论和GCMC模拟方法,对不同组分配比、不同温度条件下CO₂、N₂、CH₄多组分混合气体竞争吸附过程进行了研究和数据拟合(图9),结果表明温度和吸附量成反比。温度对混合气体吸附的影响同样表现在渗透率方面,赵瑜等^[53]对CO₂置换CH₄过程中渗透率随温度的变化特性进行了研究,发现以45 °C为界,渗透率随温度的变化由负相关变为正相关。

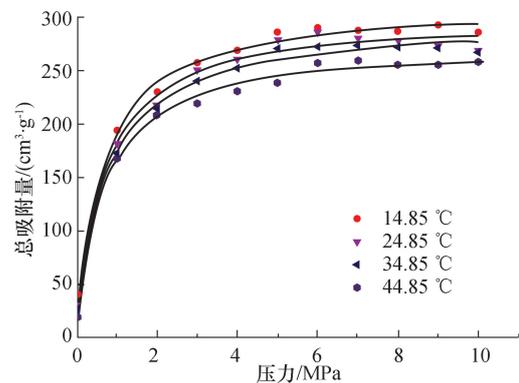


图9 不同温度下多元混合气体等温吸附线^[52]

Fig. 9 Isotherm adsorption line of different temperatures of Multi-component mixed gas

煤体吸附放热本身是一个可逆的物理过程,温度升高煤样表面主动吸附气体能力降低,产生抑制作用。

2.5.3 初始气体组分

混合气体组分不同会对气体竞争吸附造成一定影响。Mazumder等^[54]基于实验观测了不同组

分配比的烟道气的吸附行为,并基于组分变化确定了最优注气驱替比例。崔永君^[55]在最高 8 MPa、29.85 °C 的条件下,分别对长焰煤、焦煤、无烟煤在 CH₄-CO₂ 和 CH₄-N₂ 不同配比情况下进行了竞争吸附实验,并且基于 N-A 模型、E-Langmuir、理想吸附溶液理论对多元混合气体等温吸附模型的预测方法进行了适应性分析,认为一般情况下 CH₄ 吸附量为 N₂ 两倍,CO₂ 又为 CH₄ 的两倍。周军平^[56]在最高压力 4 MPa、温度 26.85 °C 的条件下,对 CO₂-CH₄ (CH₄ 组分占比:20%、40%、60%、80%)、CO₂-CH₄ (CH₄ 组分占比:75%、59%、25%)、CH₄-N₂-CO₂ (组分配比 33%、34%、33%) 的多组分混合气体竞争吸附进行了实验研究,并分析了不同气体及组分配比对竞争吸附的影响。

2.5.4 气体压力

气体吸附过程中的压力变化会对最终竞争吸附的结果产生很大影响。Ottiger 等^[57]在两种温度和不同压力条件下对 CO₂ 的过剩吸附量进行了拟合,发现 CO₂ 吸附量随压力升高先增大后减小,并且不同温度的等温线随压力变化可能出现变速率下降(图 10)。

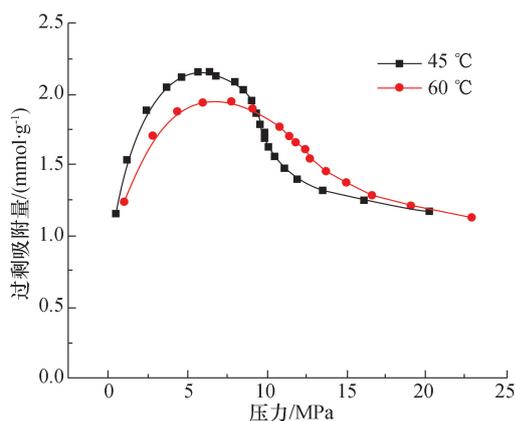


图 10 不同温压下 CO₂ 过剩吸附量变化^[57]

Fig. 10 Change of CO₂ excess adsorption under different temperature and pressure

Wang 等^[58]通过实验研究了 CO₂-CH₄ 混合气体竞争吸附的微观机理,发现 CO₂ 吸附能力随着压力的增大而增大。

当煤中 CO₂ 和 CH₄ 竞争吸附时,随着压力增大,CO₂ 对煤中 CH₄ 的置换作用显著增大,这是因为 CO₂ 与 CH₄ 相比有更大的吸附能力。对 N₂ 来说,竞争吸附过程中 CH₄ 被置换解吸,则认为是 N₂ 降低了 CH₄ 的分压,并且 N₂ 对 CH₄ 竞争吸附的效

率是随压力升高先缓慢减小再增大的。

2.5.5 煤的种类

煤级、显微组分、粒径、TOC 等均会对煤中多元气体吸附造成影响。国内外学者对此进行了大量研究。刘志钧^[59]在同一实验条件下对不同变质程度煤的极限吸附量进行了测定,发现 CH₄ 吸附量随煤级呈弧状变化趋势,不同变质程度煤最大吸附量变化如图 11 所示。

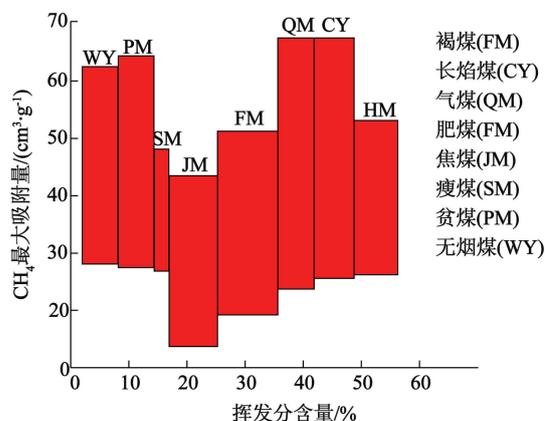


图 11 不同煤级 CH₄ 最大吸附量^[59]

Fig. 11 The maximum adsorption volume of CH₄ in different coal ranks

Philipp 等^[60]通过实验研究认为煤对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附能力随煤级升高而增加。姚艳斌等^[61]对煤显微组分中镜质组含量与气体吸附量的关系进行了实验研究,认为随着煤显微组分中镜质组含量的增加,CH₄ 和 CO₂ 的吸附能力增加,总体呈正相关关系。吴俊^[62]深入研究了煤显微组分中镜质组和丝质体对气体吸附的影响,认为气体吸附量与镜质组含量正相关,并且在低中变质阶段镜质组吸附量比丝质体低,随变质程度增高而呈现先减小后增大趋势,如图 12 和图 13 所示。

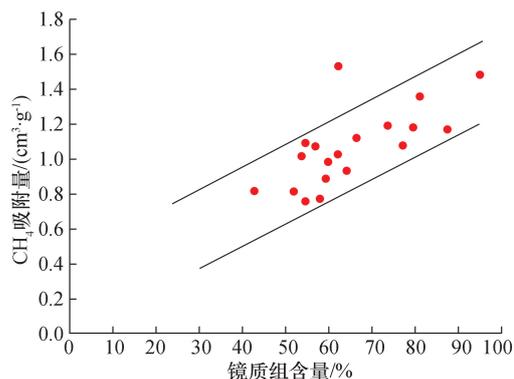


图 12 煤低压吸附量与镜质组的关系^[62]

Fig. 12 Relationship between vitrinite and sorption volume under low pressure

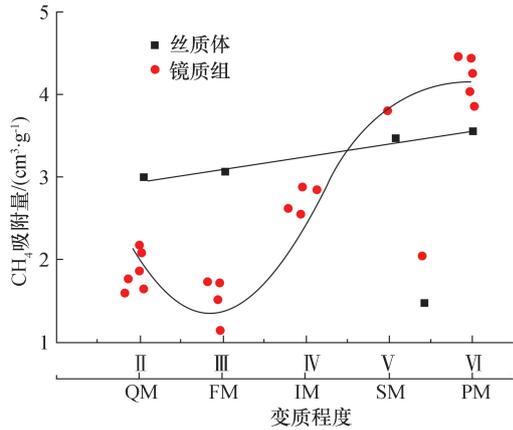


图 13 丝质体、镜质组甲烷吸附量与煤变质阶段的关系^[62]

Fig. 13 Relationship between the stage of coal metamorphism and CH₄ sorption volume of vitrinite and fusinite

Philipp 等^[63]研究得出,CH₄ 和 CO₂ 的吸附能力随着 TOC 的增加而增加。张天军等^[64-65]研究了粒径对气体吸附的影响,认为粒径与气体吸附量大小呈负相关关系,主要是经过研磨筛分后,小颗粒有较大的比表面积。

2.5.6 孔隙结构

煤的孔隙结构是影响煤吸附特性的重要因素之一。1972 年,国际理论和应用化学联合会(IUPAG)依据固体多孔介质的吸附性将孔隙分成大孔、过渡孔、微孔和次微孔 4 类。吴俊^[62]基于 Carlo-Erba 2000 压汞仪对孔径 3.75nm ~ 7 500 nm 煤的微孔隙进行了测定并做出分类(表 2)。可以看出,微孔隙大小与气体储集和运移难易程度整体上呈现正相关关系。

2.5.7 煤体结构

不同煤体结构会对煤的吸附造成影响。孟召平等^[66]通过实验研究,分析了 25 °C 条件下、半亮型不同结构煤在不同压力下的吸附能力差异,如图 14 所示。可以看出,煤体过剩吸附量与煤的破坏程度呈正相关关系。

表 2 煤微孔隙类型与气体吸附关系
Tab. 2 Relationship between coal micropore type and gas adsorption

类型	孔隙直径/nm	孔隙结构特征	气体储集和运移
I	>7 500	以板状、管状孔隙为主	易于气体储集和运移,解吸能力强
II	100 ~ 1 000	以板状、管状孔隙为主,少量不平行板状孔隙	易于气体储集和运移
III	10 ~ 100	以板状、管状孔隙为主,一部分墨水瓶孔隙	易于气体储集,不利于重烃气体运移
IV	<10	较多不平行板状和墨水瓶孔隙	气体能储集,不利于运移

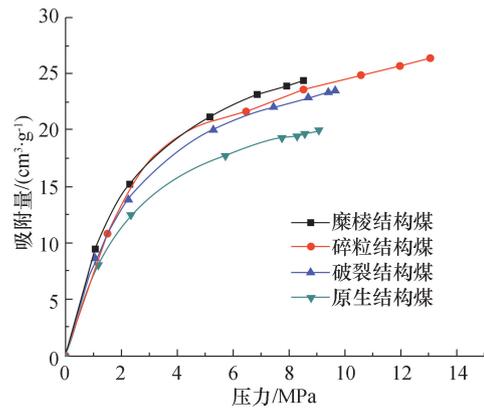


图 14 不同煤体结构吸附特性对比^[66]

Fig. 14 Comparison of adsorption characteristics with different coal structures

2.6 煤中气体运移

煤中的气体运移通常有 3 个不同的阶段^[67]:① 气体在煤基质孔隙内表面解吸;② 在浓度梯度的作用下,气体扩散到割理/裂隙中;③ 在压力梯度作用下,在裂隙中渗流。

煤是一种具有较高剩余表面自由能的固体介质,当混合气体在煤层中吸附平衡后,各组分吸附量均会低于其在相同分压下的单独吸附量。所以,竞争吸附必然使得煤中部分 CH₄ 解吸扩散,从而引起扩散和渗流速率的增加^[68]。气体吸附/解吸、扩散、渗流的连续过程如图 15 所示。

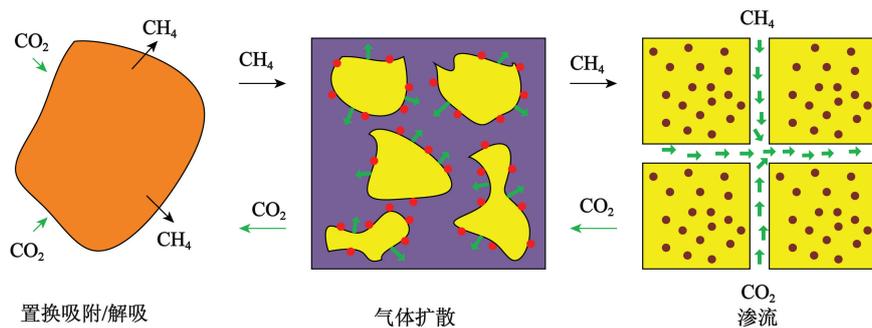


图 15 CO₂/CH₄ 置换吸附/解吸-扩散-渗流模式^[69]

Fig. 15 Schematic diagram of CO₂/N₂ displacement adsorption/desorption-diffusion-gas seepage

3 多元混合气体竞争吸附研究存在的问题

(1) 近年来,许多学者对气态 CO_2 驱替 CH_4 过程中的竞争吸附行为进行了大量的理论和实验研究。当压力高于 7.38 MPa、温度高于 31.1 $^\circ\text{C}$ 时, CO_2 就会进入超临界状态。超临界 CO_2 黏度低,密度却远大于气态 CO_2 ,扩散系数介于气体和液体之间。 CO_2 -ECBM 工程中,当煤层埋深超过 800 m 时,煤岩压力和温度容易使得 CO_2 进入超临界状态^[70]。因此,超临界状态下, CO_2 在煤中流动时密度和黏度会发生改变,常规的达西定律不再适用,应建立适合超临界 CO_2 的渗透率演化模型。

(2) 煤的各向异性会对多组分气体竞争吸附和气体扩散造成一定影响。目前气体扩散的研究大多是以煤各向同性为前提(如基于菲克定律的单孔扩散模型),所以煤的各向异性对竞争吸附及扩散过程的影响需要进一步研究。

(3) 煤的吸附膨胀变形会导致煤的孔隙率和渗透率减小。Anne 等^[71]通过实验研究认为,不同配比的 N_2 加入能降低煤体膨胀变形量,对于目前 ECBM 工程来说将大大提高效率并降低成本,所以实验和工程中竞争吸附的合适气体配比将是研究的重点。

(4) 在 CO_2 -ECBM 工程中,大量 CO_2 被储存在煤层中,煤体吸附膨胀后极有可能诱发突出事故,因此安全可靠的注气增产措施和煤层物理增透技术也需进一步研究。

4 未来的研究方向及工程应用

(1) 煤中气体的流动应综合考虑 CO_2 等注入煤层后的吸附/解吸、扩散及渗流过程,建立多场耦合条件下多气相流动的流固耦合模型,并在此基础上进行深入研究。

(2) 目前煤中单组分气体吸附机理及等温吸附模型的研究已经比较成熟,但对于不同气体组分的竞争吸附机理仍然存在争议,仍没有一种多组分混合气体等温吸附预测模型能较好拟合多种条件下的实验数据。所以,多组分气体吸附平衡预测模型是未来重要的研究方向。

(3) 工程应用。①在煤层瓦斯压力测定中,主动补气式测压法将大大缩短工程周期。② CO_2/N_2 -ECBM。作为提高煤层气采收率的重要技术已经在工程中广泛使用,合理的注气配比和注气压力将大大提高工程效率。③PSA 变压分离技术。PSA 主要原理是通过吸附剂分子筛对不同气体吸附能力

的差异将混合气体分离。目前该技术已广泛应用于 H_2 、 CO_2 、 CO 等的提纯以及天然气净化和浓缩瓦斯气中甲烷等,合适的吸附剂分子筛材料将是变压分离技术降本增效的研究重点。

参考文献

- [1] Pablo T C, Karl H W, Henk P, et al. ECBM research within the dutch CATO project [C]// Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control. Canada, 2004: 2217-2220.
- [2] Pan Z, Connell L D, Camilleri M. Laboratory characterisation of coal reservoir permeability for primary and enhanced coalbed methane recovery [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 82(3/4): 252-261.
- [3] 吴家全. 多组分气体混合物在多孔固体上吸附平衡研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [4] 王军红, 王红瑞, 于洪观. 注烟道气提高煤层气采收率(CO_2 -ECBM)的可行性分析[J]. 安徽师范大学学报: 自然科学版, 2005, 28(3): 344-347.
Wang Junhong, Wang Hongrui, Yu Hongguan. The analysis on the feasibility of CO_2 -ECBM [J]. Journal of Anhui Normal University: Natural Science, 2005, 28(3): 344-347.
- [5] 齐黎明, 赵嵘, 陈学习. 主动补气缩短煤层瓦斯压力测定时间分析[J]. 煤矿安全, 2016, 47(12): 160-163.
Qi Liming, Zhao Rong, Chen Xuexi, et al. Analysis on active air supply shortening coal gas pressure measurement time [J]. Safety in Coal Mine, 2016, 47(12): 160-163.
- [6] Liu Shuyan, Chai Jingchun, Yang Xiaoning. β -Diketones at water/supercritical CO_2 interface: a molecular dynamics simulation [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(11): 990-998.
- [7] 聂百胜, 段三明. 煤吸附瓦斯的本质[J]. 太原理工大学学报, 1998, 29(4): 417-421.
Nie Baisheng, Duan Sanming. The adsorption essence of gas on coal surface [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 1998, 29(4): 417-421.
- [8] 金彦任, 黄振兴. 吸附与孔径分布[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015.
- [9] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [10] 崔永君. 煤吸附多组分气体的特征及模型研究[J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32(S1): 36-41.
Cui Yongjun. Research on characteristics and model of multi-component gas adsorption on coal [J]. Coal Geology and Exploration, 2004, 32(S1): 36-41.
- [11] 聂百胜. 煤粒瓦斯解吸扩散动力过程的实验研究

- [D]. 太原:太原理工大学,1997.
- [12] 林柏泉,何学秋,王佳新. 气体吸附性与煤和瓦斯突出的机理[J]. 江苏煤炭,1990(2):11-15.
Lin Baiquan, He Xueqiu, Wang Jiabin. Gas adsorption and mechanism of coal and gas outburst [J]. Jiangsu Coal, 1990(2):11-15.
- [13] Agnieszka D. Analysis of sorption and desorption of unsaturated hydrocarbons; Ethylene, propylene and acetylene on hard coals [J]. Fuel, 2019, 246:232-243.
- [14] 杨宏民. 井下注气驱替煤层甲烷机理及规律研究 [D]. 焦作:河南理工大学,2010.
- [15] 杨宏民,王兆丰,任子阳. 煤中二元气体竞争吸附与置换解吸的差异性及其置换规律[J]. 煤炭学报,2015,40(7):1550-1554.
Yang Hongmin, Wang Zhaofeng, Ren Ziyang. Differences between competitive adsorption and replacement desorption of binary gases in coal and its replacement laws [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(7):1550-1554.
- [16] Irving L. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. [J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9):1361-1403.
- [17] 代世峰,张贝贝,曾荣树,等. 开滦矿区晚古生代煤 CH_4/CO_2 二元气体等温吸附预测. [J]. 煤炭学报, 2009, 38(3):351-356.
Dai Shifeng, Zhang Beibei, Zeng Rongshu, et al. Predictions for isothermal adsorption of CH_4/CO_2 binary gas for the late paleozoic coals from the kailuan coalfield of Hebei [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 38(3):351-356.
- [18] Malek A, Farooq S. Comparison of adsorption on activated carbon, AICHE [J]. Isotherm Models for Hydrocarbon Journal, 1996, 42(11):3191-3201.
- [19] Guillaume F, Anne B, Alain H F, et al. On the use of the IAST method for gas separation studies in porous materials with gate opening behavior [J]. Adsorption, 2018, 24:233-241.
- [20] Calleja G, Pau J, Perez P, et al. Binary and ternary adsorption equilibria at high pressure on molecular sieves [C]//5th Fundamentals of Adsorption (ed. Levan M D). Boston:Kluwer Academic Publishers, 1996:147-154.
- [21] Markmann B, Mersmann A. Prediction of multicomponent adsorption equilibria of different sized, polar and polarizable gases on energetically heterogeneous adsorbents at high pressures [C]//6th Fundamentals of Adsorption (ed. Meunier F). Paris:Elsevier, 1998:93-98.
- [22] Suwanayuen S, Danner R P. A gas adsorption isotherm equation based on vacancy solution theory [J]. AICHE Journal, 1980, 26(1):68-75.
- [23] Hoory S E, Prausnitz J M. Monolayer adsorption of gas mixtures on homogeneous and heterogeneous solids [J]. Chemical Engineering Science, 1967, 22(4):1025-1033.
- [24] Grant R J, Manes M. Adsorption of binary hydrocarbon gas mixtures on activated carbon [J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1966, 5(4):490-498.
- [25] Harpalani S, Pariti U M. Study of coal sorption isotherms using a multicomponent gas mixture [J]. International Coalbed Methane Symposium, 1993:151-160.
- [26] Cochran T W, Kabel R L, Danner R P. Vacancy solution theory of adsorption using flory-huggins activity coefficient equations [J]. AICHE Journal, 1985, 31(2):268-277.
- [27] Saghafi A, Faiz M, Roberts D. CO_2 storage and gas diffusivity properties of coals from Sydney Basin, Australia [J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 70(4):240-254.
- [28] Yves G, Andreas B, Bernhard M K. Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H_2O , CO_2 and CH_4 on organic material [J]. Fuel, 2014, 115:581-588.
- [29] 唐书恒,韩德馨. 用多元气体等温吸附成果评价煤层气开发潜力 [J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(6):630-633.
Tang Shuheng, Han Dexin. Exploitation potential evaluation to coalbed methane base on multi-component gas adsorption isotherms [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, 31(6):630-633.
- [30] Sohei S, Li Huoyin, Yoshito O, et al. Displacement behavior of CH_4 adsorbed on coals by injecting pure CO_2 , N_2 , and CO_2-N_2 mixture [J]. Environmental Geology, 2005, 49(1):44-52.
- [31] Ottiger S, Ronny P, Giuseppe S, et al. Adsorption of pure carbon dioxide and methane on dry coal from the sulcis coal province (SW Sardinia, Italy) [J]. Environmental Progress and Sustainable Energy, 2006, 25(11):355-364.
- [32] James E F, Robert L R, Khaled A M. Modeling high-pressure adsorption of gas mixtures on activated carbon and coal using a simplified local-density model [J]. Langmuir, 2006, 22(23):9610-9618.
- [33] Pratik D, Santanu B, Saumitra D. Methane and carbon dioxide sorption on a set of coals from India [J]. Langmuir, 2011, 85(3):289-299.
- [34] Cristian S S, Dustin C, Igor V H, et al. CO_2 sequestration potential of Charqueadas coal field in Brazil [J]. Langmuir, 2013, 106(2):25-34.
- [35] 张先敏,冯其红,张纪远,等. 考虑吸附滞后效应的

- 煤层气藏物质平衡方程建立及应用[J]. 煤炭学报, 2017, 42(10): 2662-2669.
- Zhang Xianmin, Feng Qihong, Zhang Jiyuan, et al. Establishment and application of material balance equations methane reservoirs considering adsorption hysteresis for coalbed effect[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(10): 2662-2669.
- [36] Wang Kai, Wang Gongda, Ren Ting, et al. Methane and CO₂ sorption hysteresis on coal: a critical review [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 132: 60-80.
- [37] Ozdemir E, Morsi B I, Schroeder K. CO₂ adsorption capacity of argonne premium coals[J]. Fuel, 2004, 83: 1085-1094.
- [38] Dutta P, Bhowmik S, Das S. Methane and carbon dioxide sorption on a set of coals from India[J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 85(3/4): 289-299.
- [39] Zhang Rui, Liu Shimin. Experimental and theoretical characterization of methane and CO₂ sorption hysteresis in coals based on Langmuir desorption [J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 171: 49-60.
- [40] 邢万丽. 煤中 CO₂、CH₄、N₂ 及多元气体吸附/解吸、扩散特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [41] 涂乙, 谢传礼, 李武广, 等. 煤层对 CO₂、CH₄ 和 N₂ 吸附/解吸规律研究[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(2): 70-72.
- Tu Yi, Xie Chuanli, Li Wuguang, et al. Study on CO₂, CH₄ and N₂ adsorption/desorption law of seam [J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(2): 70-72.
- [42] 李祥春, 张良, 赵建飞, 等. 瓦斯气体吸附解吸过程煤变形响应特征[J]. 矿业科学学报, 2018, 3(1): 46-53.
- Li Xiangchun, Zhang Liang, Zhao Jianfei, et al. Coal deformation characteristics in gas adsorption and desorption [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2018, 3(1): 46-53.
- [43] 李祥春, 张良, 聂百胜, 等. 不同应力和瓦斯压力下煤的相对介电常数变化规律[J]. 矿业科学学报, 2018, 3(4): 349-355.
- Li Xiangchun, Zhang Liang, Nie Baisheng, et al. Law of relative dielectric constant of coal under different stresses and gas pressures[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2018, 3(4): 349-355.
- [44] Crosdale P J, Moore T A, Mares T E. Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 76(1/2): 166-174.
- [45] Ottiger S, Pini R, Storti G, et al. Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal [J]. Adsorption, 2008, 14(4/5): 539-556.
- [46] Han Fengshuang, Chen Guoqing, Liu Zhenyu, et al. Correlation of swelling and sorption properties of block coal sample[J]. Fuel, 2017, 188: 452-461.
- [47] Andreas B, Yves G. CBM and CO₂ - ECBM related sorption processes in coal: A review [J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 87: 49-71.
- [48] 聂百胜, 柳先锋, 郭建华, 等. 水分对煤体瓦斯解吸扩散的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(5): 781-787.
- Nie Baisheng, Liu Xianfeng, Guo Jianhua, et al. Effect of moisture on gas desorption and diffusion in coal mass [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(5): 781-787.
- [49] Nie Baisheng, Liu Xianfeng, Yuan Shaofei, et al. Sorption characteristics of methane among various rank coals: impact of moisture [J]. Adsorption, 2016, 22: 315-325.
- [50] Wang Qing, Liang Huang. Molecular insight into competitive adsorption of methane and carbon dioxide in montmorillonite: Effect of clay structure and water content [J]. Fuel, 2019, 239: 32-43.
- [51] Huang Liang, Ning Zhengfu, Wang Qing, et al. Effect of organic type and moisture on CO₂/CH₄ competitive adsorption in kerogen with implications for CO₂ sequestration and enhanced CH₄ recovery [J]. Applied Energy, 2018, 210(1): 28-43.
- [52] 李树刚, 白杨, 林海飞, 等. CH₄、CO₂ 和 N₂ 多组气体在煤分子中吸附热力学特性的分子模拟[J]. 煤炭学报, 2018, 43(9): 2476-2483.
- Li Shugang, Bai Yang, Lin Haifei, et al. Molecular simulation of adsorption thermodynamics of multicomponent gas in coal [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(9): 2476-2483.
- [53] 赵瑜, 王超林, 曹汉, 等. 页岩渗流模型及孔压与温度影响机理研究 [J]. 煤炭学报, 2018, 43(6): 1754-1760.
- Zhao Yu, Wang Chaolin, Cao Han, et al. Influencing mechanism and modelling study of pore pressure and temperature on shale permeability [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(6): 1754-1760.
- [54] Mazumder S, Van H P, Busch A, et al. Flue gas and pure CO₂ sorption properties of coal: a comparative study [J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 67(4): 267-279.
- [55] 崔永君. 煤对 CH₄、CO₂、N₂ 及多组气体吸附的研究[D]. 西安: 煤炭科学研究总院西安分院, 2003.
- [56] 周军平. CH₄、CO₂、N₂ 及其多元气体在煤层中的吸

- 附-运移机理研究[D]. 重庆:重庆大学,2010.
- [57] Ottiger S, Pini R, Storti G, et al. Adsorption of pure carbon dioxide and methane on dry coal from the sulcis coal province (SW Sardinia, Italy) [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2006, 25(4): 355-364.
- [58] Wang Qianqian, Li Wei, Zhang Dengfeng, et al. Influence of high-pressure CO₂ exposure on adsorption kinetics of methane and CO₂ on coals [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 34(8): 811-822.
- [59] 刘志钧. 关于煤的吸附甲烷容量的研究[J]. *煤矿安全*, 1988(10): 7-14.
Liu Zhijun. Study on the adsorption capacity of coal for methane [J]. *Safety in Coal Mines*, 1988(10): 7-14.
- [60] Philipp W, Juraj F, Petr H, et al. Investigations on the methane and carbon dioxide sorption capacity of coals from the SW Upper Silesian Coal Basin, Czech Republic [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 93(4): 23-29.
- [61] 姚艳斌, 刘大锰. 华北重点矿区煤储层吸附特征及其影响因素[J]. *中国矿业大学学报*, 2007, 36(3): 308-314.
Yao Yanbin, Liu Dameng. Adsorption characteristics of coal reservoirs in north China and its influencing factors [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2007, 36(3): 308-314.
- [62] 吴俊. 中国煤成烃基本理论与实践[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1994.
- [63] Philipp W, Wolfgang K, Andreas B, et al. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 84(12): 190-205.
- [64] 张天军, 许鸿杰, 李树刚, 等. 粒径大小对煤吸附甲烷的影响[J]. *湖南科技大学学报: 自然科学版*, 2009, 24(1): 9-12.
Zhang Tianjun, Xu Hongjie, Li Shugang, et al. The effect of particle size on adsorption of methane on coal [J]. *Journal of Hunan University of Science & Technology: Natural Science Edition*, 2009, 24(1): 9-12.
- [65] 王兆丰. 空气、水和泥浆介质中煤的瓦斯解吸规律与应用研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2001.
- [66] 孟召平, 刘珊珊, 王保玉, 等. 不同煤体结构煤的吸附性能及其孔隙结构特征[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(8): 1865-1870.
Meng Zhaoping, Liu Shanshan, Wang Baoyu, et al. Adsorption capacity and its pore structure of coals with different coal body structure [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(8): 1865-1870.
- [67] Liu Shiqi, Sang Shuxun, Ma Jingsheng, et al. Effects of supercritical CO₂ on micropores in bituminous and anthracite coal [J]. *Fuel*, 2019, 242: 96-108.
- [68] 张亚蒲, 杨正明, 鲜保安. 煤层气增产技术[J]. *特种油气藏*, 2006, 13(1): 95-98.
Zhang Yapu, Yang Zhengming, Xian Baoan. Coal-bed gas stimulation technology [J]. *Special Oil and Gas Reservoirs*, 2006, 13(1): 95-98.
- [69] 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 CO₂ geological storage and enhanced coalbed methane recovery [J]. *Coal Geology and Exploration*, 2018, 46(5): 1-9.
- [70] 宋昱, 姜波, 李明, 等. 低中煤级构造煤超临界甲烷吸附特性及吸附模型适用性[J]. *煤炭学报*, 2017, 42(8): 2063-2073.
Song Yu, Jiang Bo, Li Ming, et al. Super critical CH₄ adsorption characteristics and applicability of adsorption models for low, middle-rank tectonically deformed coals [J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(8): 2063-2073.
- [71] Anne Y O, David E R, George J K. Enhanced gas recovery and CO₂ storage in coal bed methane reservoirs with N₂ co-injection [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 5356-5376.

(责任编辑: 王晓玲)