

煤岩吸附高压甲烷的实验与模型研究

曾泉树^{1,2}, 高清春^{1,2}, 汪志明^{1,2*}

1 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249

* 通信作者, wellcompletion@126.com

收稿日期: 2019-06-03

国家自然科学基金青年科学基金(51804317)和自然科学基金面上项目(51974333)联合资助

摘要 吸附是甲烷在煤层中的最主要赋存方式, 约占 80%~90%。随开发进行, 吸附态甲烷不断解吸, 并将导致煤岩基质收缩, 表现为裂隙的张开和渗透率的改善。基于气体等温吸附仪, 开展了不同盆地典型煤样对甲烷的吸附能力测试, 分析了甲烷吸附量随温度、压力和煤样工业分析指标的变化规律。认为吸附量随温度增加单调递减, 随压力增加先增大后略有降低, 在 12~15 MPa 左右存在极大值。认为固定碳是煤样吸附甲烷的主要成分, 水分显著降低了煤样对甲烷的吸附能力。理论方面, 对简化局部密度(SLD)理论中的流体状态方程和流固势能函数进行了评价、优选, 结合测试数据确定了模型中的特征参数, 有效表征了甲烷在煤样上的吸附特征。结合煤样的工业分析结果, 建立了狭缝宽度、固固相互作用势能参数、表面积随煤样工业分析指标的变化关系式, 拟合误差分别为 3.9%、7.7% 和 10.4%。利用工业分析指标的吸附特征参数表征值计算了甲烷在活性炭上的吸附量, 与实验数据的平均相对误差均小于 10%, 实现了 SLD 理论的推广应用。

关键词 煤层气; 吸附实验; 简化局部密度理论; 推广应用

Experimental and modeling studies on high pressure methane adsorbed on coals

ZENG Quanshu^{1,2}, GAO Qingchun^{1,2}, WANG Zhiming^{1,2}

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249

2 MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249

Abstract Coalbed methane (CBM) is mainly adsorbed within the coal matrix, accounting for 80%~90% of the total reserves. The adsorbed methane will desorb as CBM recovery processes, and the matrix will shrink, showing up as the opening of cleats and the improvement of cleat permeability. Based on gas adsorption isotherms, methane adsorption tests were conducted on several coal samples from different basins, and the influences of temperature, pressure, and proximate analysis results on adsorption capacity were further analyzed. The results show that the adsorption will decrease with temperature. The adsorption will first increase then decrease with pressure, and the maximum adsorption occurs at a pressure of around 10 MPa. In addition, fixed carbon is the effective component adsorbing methane, on the contrary, equilibrium water content will reduce the adsorption. The equation of state and potential energy function were evaluated to obtain the optimal simplified local density (SLD) theory, wherein three parameters should be determined by fitting the experimental results. The SLD theory can describe the methane

引用格式: 曾泉树, 高清春, 汪志明. 煤岩吸附高压甲烷的实验与模型研究. 石油科学通报, 2020, 01: 78-92

ZENG Quanshu, GAO Qingchun, WANG Zhiming. Experimental and modeling studies on high pressure methane adsorbed on coals. Petroleum Science Bulletin, 2020, 01: 78-92. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.01.008

adsorption at pressures up to 20 MPa with a reasonable accuracy, the average relative errors between the experimental and predicted results are all within 0.90%. These three parameters were then represented by the proximate analysis results of adsorbent, the average relative errors are 3.9%, 7.7%, and 18.9%, respectively. Based on these the SLD theory were generalized, the average relative errors between the generalized and SLD results are all within 20%.

Keywords coalbed methane; adsorption experiment; simplified local density theory; application

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.01.008

0 引言

开发煤层气既能消除煤炭开采过程中的安全隐患,又能减少其直接排放到大气中造成的环境污染,还能缓解常规化石燃料的供应问题,近年来发展迅猛^[1-3]。煤层气体以甲烷为主,主要以吸附态赋存于基质孔隙内表面,约占80%~90%^[4]。在煤层气开发过程中,基质上吸附的甲烷不断解吸,这将导致煤岩基质收缩,表现为裂隙的张开和渗透率的改善^[5]。因此,了解甲烷在煤岩上的吸附特征有助于准确估算煤层气地质储量,并揭示其产出机理。

我国煤层气资源丰富^[6],2000 m以浅的煤层气资源量为 $30 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。其中1000~2000 m埋深的煤层气资源量为 $22.5 \times 10^{12} \text{ m}^3$,约占75%,深部煤层气资源量大,开发前景广阔。但我国近30年来对煤层气的勘探开发和相关研究主要针对1000 m以浅煤层,较少涉足1000 m以深煤层^[7]。与浅煤层相比,深煤层具有高温、高压、高地应力、渗透性差、强度低的特征,且其中的甲烷通常处于超临界状态,造成了深部煤层气体赋存状态和产出机理认识不清,制约了我国煤层气产业的发展^[8]。

等温吸附实验是煤层气吸附特征的最主要测试手段,主要包括重量法和容量法。许多学者探究了温度和压力对甲烷吸附量的影响,然而,这些实验大多是在低温、低压条件下开展的,高温、高压条件下的吸附数据较少^[9-16]。煤层中含有大量水,煤层水的存在对甲烷吸附量亦有显著影响,仅有小部分学者开展了相关研究^[17-18]。

Langmuir模型^[19]形式简洁,特征参数容易获取,广泛应用于吸附能力的预测,但其无法表征煤层气体在高压条件下的吸附特征。二维状态方程^[20]、One-Kondo格子模型^[21]和简化局部密度(SLD)理论^[22]能够描述煤岩对高压甲烷的吸附特征,但这些模型存在拟合工作量较大、编程求解和工程应用不方便的问题。

为了有效减少吸附测试的实验负担,并揭示高温、高压条件下甲烷在煤样上的吸附特征,本文基于气体

等温吸附仪,开展了甲烷在不同盆地典型煤样上的吸附能力测试,并分析了湿度、温度和压力对甲烷吸附量的影响。基于吸附测试结果,结合简化局部密度理论,确定了模型中的特征参数,并与各煤样的工业分析指标相关联,实现了该理论的推广应用。

1 方法

1.1 吸附性能测试

1.1.1 实验材料

选取了美国黑勇士(Black Warrior)盆地、美国圣胡安(San Juan)盆地、美国汾河(Powder River)盆地、中国鄂尔多斯(Ordos)盆地和中国滇东黔西(Eastern Yunnan Western Guizhou)盆地的典型煤样进行吸附能力测试。这些煤样的收到基元素分析和工业分析结果如表1所示,分析方法参照美国试验材料协会(American Society for Testing Material)的标准^[23-24]。其中,BWBC煤样来自黑勇士盆地Blue Creek煤层,为高挥发分A级烟煤;SJF煤样来自圣胡安盆地Fruitland煤层,为褐煤;PRW煤样来自汾河盆地Wyodak煤层,为褐煤;O4煤样来自鄂尔多斯盆地4#煤层,为褐煤;EYWG3煤样来自滇东黔西盆地3#煤层,为低挥发分烟煤。

从煤层中采出煤样后,立即用塑料泡沫包裹装箱,并运送到实验室中。根据Gruszkiewicz等人^[25]和Yuan等人^[26]的研究,吸附剂颗粒大小对吸附量测量值基本没有影响。收到煤样之后,对其进行破碎和粉碎处理,并用40目和50目的两个标准筛进行筛选,制得40~50目的粉末状煤样。

研究参照美国能源部国家能源技术实验室的流程^[27]对煤样进行干燥处理,即将煤样置于80℃的真空中36 h。而对煤样的平衡湿度处理则参考美国试验材料协会D1412标准^[28],首先称取80~100 g的颗粒状煤样,置于1000 mL的锥形烧杯中,加入400 mL蒸馏水,摇晃30 min后浸泡3 h,随后使用布氏漏斗过滤湿煤样,直至煤样外观无明显的水分。用带有玻

璃管的橡胶塞堵住漏斗，并注入饱和水蒸气的气体，防止水分的挥发。使用药匙将湿煤样混合均匀，取5 g左右的湿煤样均匀铺在已知质量的称重瓶中，并将其置于含有足量硫酸钾过饱和溶液的真空干燥器中，湿度维持在96%~97%。用真空泵将干燥器抽真空至4 kPa，并置于实验温度的恒温水浴中。对于褐煤，72 h后可达到湿度平衡；对于其他煤样和活性炭，48 h后可达到湿度平衡。

1.1.2 实验平台

实验采用岩心实验室公司生产的GAI-100型气体等温吸附仪，如图1所示。该装置包括了吸附能力测试系统，温度控制系统，气体供给系统，数据采集与控制系统，孔隙体积标定系统。吸附能力测试系统包括三个相互独立的平衡腔室，各腔室一次可装入80~100 g的粉末状煤样。该装置通过数控油槽调节测

试系统的温度，最大工作温度为177 °C。该装置通过气体增压机和参考腔室共同调节测试系统的压力，最大工作压力为69 MPa。所有的传感器和控制元件都与数据采集与控制系统相连，实时监测并控制系统温度和压力。开展吸附能力测试之前，需通过配套的AJP-100孔隙体积标定仪标定各测试单元的孔隙体积。在测试过程中，选用纯度为99.999%的氦气标定各测试单元的孔隙体积，选用纯度为99.99%的甲烷作为吸附气体。

1.1.3 实验流程

为了更真实地反映甲烷在原位煤层中的赋存状态，首先对煤样施加特定温度和应力载荷来模拟煤层环境。根据测井数据^[29-30]，实验温度从35~75 °C变化，实验压力从0~20 MPa变化，可有效模拟500~2000 m的煤层环境。

各煤样对甲烷的吸附测试参照美国能源部国家能

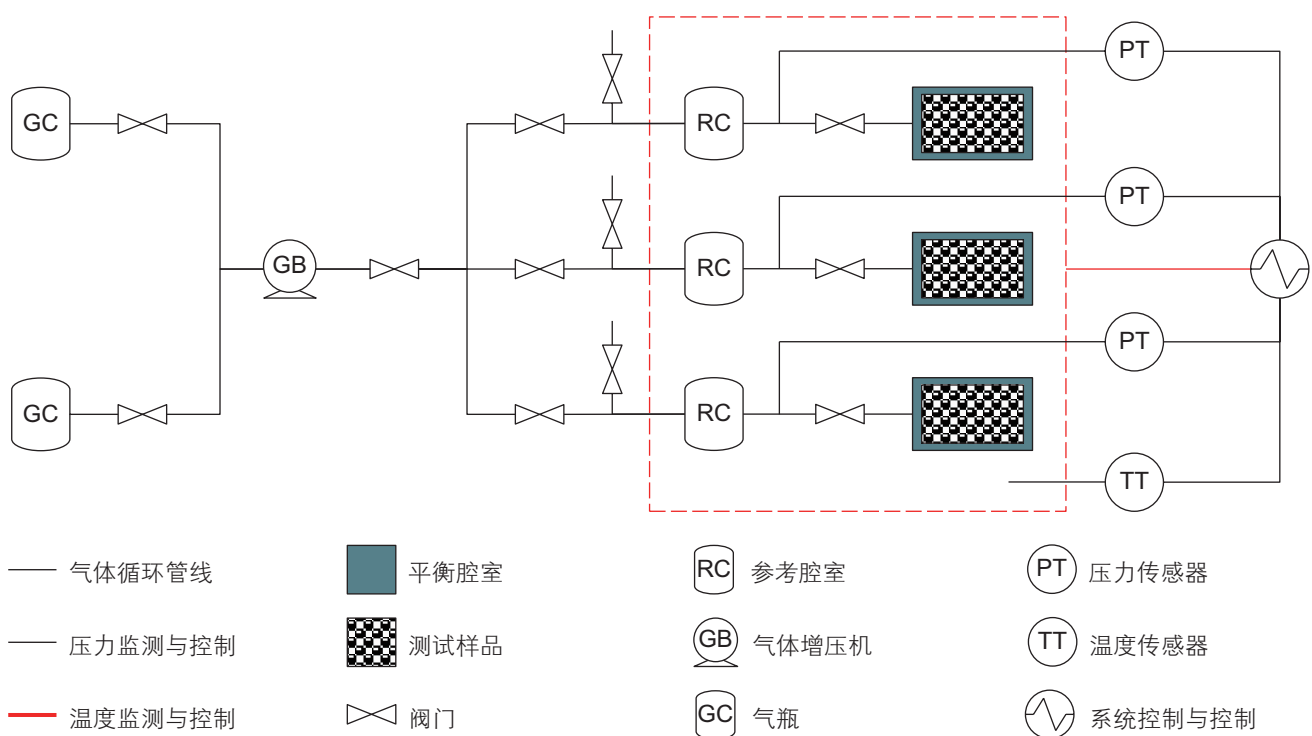


图1 GAI-100型气体等温吸附仪示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the GAI-100 gas adsorption isotherm system

表1 不同煤样的元素分析和工业分析

Table 1 Ultimate and compositional analysis of different coals

煤样	碳/%	氢/%	氧/%	氮/%	硫/%	水分/%	固定碳/%	挥发分/%	灰分/%
BWBC煤样	80.55	4.86	3.23	1.70	0.92	1.94	56.39	32.93	8.74
SJF煤样	59.11	5.09	17.37	1.36	0.90	6.10	40.79	36.94	16.17
PRW煤样	53.28	6.04	34.08	0.74	0.39	23.78	37.48	33.27	5.47
O4煤样	67.02	4.23	21.99	0.87	0.66	11.03	44.02	39.72	5.23
EYWG3煤样	84.20	3.09	5.68	1.03	0.54	1.80	78.48	14.26	5.46

源技术实验室的流程^[25]进行,具体如下所述。

1) 清洁平衡腔室,将制备好的一定量煤样(80~100 g)装入平衡腔室内,密封后与系统相连,缓慢放入油浴中,加热至实验温度;

2) 用高压氦气检查系统气密性,试漏压力需超过最大工作压力,若12 h后系统压力变化小于 6×10^{-3} MPa,则认为系统气密性良好;

3) 系统抽真空,压力无明显变化后持续15 min,利用配套的AJP-100孔隙体积标仪将一定量的氦气(温度、压力、体积已知)注入参考腔室,待平衡后记录此时的压力,通过式(1)可计算参考腔室体积。

$$\frac{p_{\text{He}}^{\text{cal}} V_{\text{cal}}}{Z_{\text{He}}^{\text{cal}} RT_{\text{cal}}} = \frac{p_{\text{He}}^{\text{ref}} V_{\text{ref}}}{Z_{\text{He}}^{\text{ref}} RT} = \frac{p_{\text{He}}^{\text{equ}} (V_{\text{ref}} + V_{\text{p}})}{Z_{\text{He}}^{\text{equ}} RT} \quad (1)$$

其中, $p_{\text{He}}^{\text{cal}}$ 为标仪中氦气的压力, Pa; V_{cal} 为标仪的体积, m^3 ; $Z_{\text{He}}^{\text{cal}}$ 为标仪中氦气的压缩因子, 无量纲; R 为气体状态常数, 取 $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T_{cal} 为标仪中氦气的温度, K; $p_{\text{He}}^{\text{ref}}$ 为参考腔室中氦气的压力, Pa; V_{ref} 为参考腔室的体积, m^3 ; $Z_{\text{He}}^{\text{ref}}$ 为参考腔室中氦气的压缩因子, 无量纲; T 为温度, K; $p_{\text{He}}^{\text{equ}}$ 为平衡腔室中氦气的压力, Pa; V_{p} 为孔隙体积, m^3 ; $Z_{\text{He}}^{\text{equ}}$ 为平衡腔室中氦气的压缩因子, 无量纲。

4) 缓慢打开平衡腔室与参考腔室间的阀门,待平衡后记录此时的压力,通过式(1)可计算平衡腔室的孔隙体积,包括煤样颗粒之间的孔隙、煤样颗粒内部微孔隙和平衡腔室剩余的自由空间;

5) 系统抽真空,压力无明显变化后持续15 min,将一定量的甲烷注入参考腔室,待平衡后记录此时参考腔室的压力,可计算第一次注入参考腔室的甲烷量;

$$N_{\text{CH}_4}^{\text{inj}}(1) = \frac{p_{\text{CH}_4}^{\text{ref}}(1) V_{\text{ref}}}{Z_{\text{CH}_4}^{\text{ref}}(1) RT} \quad (2)$$

其中, $N_{\text{CH}_4}^{\text{inj}}(1)$ 为第一次注入参考腔室的甲烷量, mol; $p_{\text{CH}_4}^{\text{ref}}(1)$ 为第一次注入甲烷后参考腔室的压力, Pa; $Z_{\text{CH}_4}^{\text{ref}}(1)$ 为第一次注入甲烷后参考腔室中甲烷的压缩因子, 无量纲。

6) 缓慢打开平衡腔室与参考腔室间的阀门,待平衡后记录此时的压力,可计算系统中的游离甲烷量和吸附甲烷量;

$$N_{\text{CH}_4}^{\text{free}}(1) = \frac{p_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(1) (V_{\text{ref}} + V_{\text{p}})}{Z_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(1) RT} \quad (3)$$

$$N_{\text{CH}_4}^{\text{ads}}(1) = N_{\text{CH}_4}^{\text{inj}}(1) - N_{\text{CH}_4}^{\text{free}}(1) \quad (4)$$

其中, $N_{\text{CH}_4}^{\text{free}}(1)$ 为第一次平衡后系统中的游离甲烷

量, mol; $p_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(1)$ 为第一次平衡后甲烷的压力, Pa; $Z_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(1)$ 为第一次平衡后甲烷的压缩因子, 无量纲; $N_{\text{CH}_4}^{\text{ads}}(1)$ 为第一次平衡后被吸附的甲烷量, mol。

7) 关闭平衡阀门,继续往参考腔室内充气,逐渐提高测试压力,直至最大实验压力,对于第 k 次来说,通过式(5)~(7)可分别计算注入甲烷量、游离甲烷量和吸附甲烷量;

$$N_{\text{CH}_4}^{\text{inj}}(k) = \frac{p_{\text{CH}_4}^{\text{ref}}(k) V_{\text{ref}}}{Z_{\text{CH}_4}^{\text{ref}}(k) RT} - \frac{p_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(k-1) V_{\text{ref}}}{Z_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(k-1) RT} \quad (5)$$

$$N_{\text{CH}_4}^{\text{free}}(k) = \frac{p_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(k) (V_{\text{ref}} + V_{\text{void}})}{Z_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(k) RT} \quad (6)$$

$$N_{\text{CH}_4}^{\text{ads}}(k) = \sum_{i=1}^k N_{\text{CH}_4}^{\text{inj}}(i) - N_{\text{CH}_4}^{\text{free}}(k) \quad (7)$$

其中, $N_{\text{CH}_4}^{\text{inj}}(k)$ 为第 k 次注入参考腔室的甲烷量, mol; $p_{\text{CH}_4}^{\text{ref}}(k)$ 为第 k 次注入甲烷后参考腔室的压力, Pa; $Z_{\text{CH}_4}^{\text{ref}}(k)$ 为第 k 次注入甲烷后参考腔室中甲烷的压缩因子, 无量纲; $p_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(k-1)$ 为第 $k-1$ 次平衡后甲烷的压力, Pa; $Z_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(k-1)$ 为第 $k-1$ 次平衡后甲烷的压缩因子, 无量纲; $N_{\text{CH}_4}^{\text{free}}(k)$ 为第 k 次平衡后系统中的游离甲烷量, mol; $p_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(k)$ 为第 k 次平衡后甲烷的压力, Pa; $Z_{\text{CH}_4}^{\text{equ}}(k)$ 为第 k 次平衡后甲烷的压缩因子, 无量纲; $N_{\text{CH}_4}^{\text{ads}}(k)$ 为第 k 次平衡后被吸附的甲烷量, mol。

8) 将测得的吸附量除以吸附剂质量,可得单位质量吸附剂的甲烷吸附量,并绘制等温吸附线;

$$n_{\text{CH}_4}^{\text{ads}} = \frac{N_{\text{CH}_4}^{\text{ads}}}{m_{\text{ads}}} \quad (8)$$

其中, $n_{\text{CH}_4}^{\text{ads}}$ 为单位质量吸附剂的甲烷吸附量, mol/kg; $N_{\text{CH}_4}^{\text{ads}}$ 为甲烷吸附量, mol; m_{ads} 为吸附剂质量, kg。

9) 改变温度,重复步骤3;

10) 更换煤样,重复步骤1。

根据式(1)~(8)可知,在标定系统孔隙体积和计算甲烷吸附量前,都需要确定气体压缩因子的大小。本研究用到的氦气和甲烷的气体压缩因子都是基于美国国家标准技术研究所标准数据库中真实流体的热力学性质查询得到的。

1.2 简化局部密度理论

1.2.1 简化局部密度吸附理论概述

Rangarajan等人^[22]将平均场近似理论应用到更普遍的密度泛函理论,最先提出了简化局部密度理论。

该理论认为吸附是由吸附质分子与吸附质分子、吸附质分子与吸附剂分子的相互作用共同造成的。特别地,该理论用流体状态方程来表征吸附质分子间的流流相互作用,并将流固势能函数叠加到流体状态方程上来描述吸附质分子—吸附剂分子之间的流固相互作用。

在建立SLD理论时,进行了如下假设:

- 1) 吸附剂表面上任意一点的化学势等于体相化学势;
- 2) 吸附剂表面上任意一点的化学势为流流相互作用和流固相互作用引起的化学势之和;
- 3) 吸附剂表面上任意一点的流固相互作用势与温度和该点周围的分子数无关;
- 4) 所有的吸附质、吸附剂分子都为球形;
- 5) 孔隙内温度和压力均匀分布。

因此,当系统达到吸附平衡,系统中任意一点的化学势为流流相互作用和流固相互作用引起的化学势之和。

$$\mu(z) = \mu_{\text{bulk}} = \mu_{\text{ff}}(z) + \mu_{\text{fs}}(z) \quad (9)$$

其中, $\mu(z)$ 为 z 位置的化学势, J/mol; z 为吸附质分子与吸附剂表面的距离, m; μ_{bulk} 为体相化学势, J/mol; $\mu_{\text{ff}}(z)$ 为 z 位置上流流相互作用引起的化学势, J/mol; $\mu_{\text{fs}}(z)$ 为 z 位置上流固相互作用引起的化学势, J/mol。

基于Fitzgerald等人^[29]的研究成果,本研究假定碳

基吸附剂的孔隙为狭缝型,吸附质分子位于两个平行碳平面之间,如图2所示。

吸附质分子与狭缝型孔隙的两个壁面都存在流固相互作用,表征为势能函数的形式:

$$\mu_{\text{fs}}(z) = N_A [\Psi_{\text{fs}}(z) + \Psi_{\text{fs}}(L_s - z)] \quad (10)$$

其中, N_A 为阿伏伽德罗(Avogadro)常数,取 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $\Psi_{\text{fs}}(z)$ 为 z 位置上的吸附质分子与左壁面的相互作用势能, J; $\Psi_{\text{fs}}(L_s - z)$ 为 z 位置上的吸附质分子与右壁面的相互作用势能, J; L_s 为狭缝宽度, m。

体相化学势可表征为逸度的形式:

$$\mu_{\text{bulk}} = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{f_{\text{bulk}}}{f_0} \right) \quad (11)$$

其中, μ_0 为任意参考状态的化学势, J/mol; f_{bulk} 为体相逸度, Pa; f_0 为任意参考状态的逸度, Pa。

类似地,流流相互作用引起的吸附相化学势可表征为:

$$\mu_{\text{ff}}(z) = \mu_0 + RT \ln \left[\frac{f_{\text{ads}}(z)}{f_0} \right] \quad (12)$$

其中, $f_{\text{ads}}(z)$ 为 z 位置上的吸附相逸度, Pa。

将式(10)~(12)代入式(9),可得狭缝型孔隙中的吸附平衡准则。

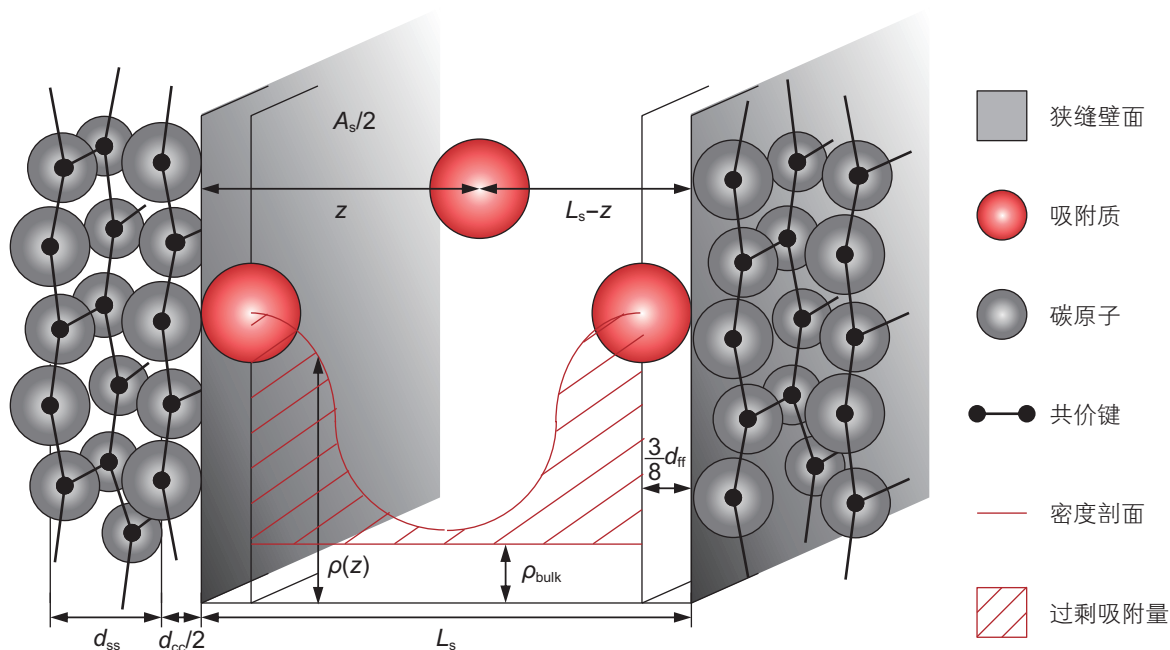


图2 简化局部密度理论的狭缝型孔隙表征

Fig. 2 Slit Pore characterization in simplified local density theory

$$f_{\text{ads}}(z) = f_{\text{bulk}} \exp \left[-\frac{\Psi_{\text{fs}}(z) + \Psi_{\text{fs}}(L_s - z)}{k_{\text{B}}T} \right] \quad (13)$$

其中, k_{B} 为波尔兹曼常数, 取 1.38×10^{-23} J/K。

应用SLD理论, 沿孔隙方向对吸附相和体相的密度差积分, 即可得到过剩吸附量。

$$n^{\text{Gibbs}} = \frac{A_s}{2} \int_{\frac{3}{8}d_{\text{ff}}}^{L_s - \frac{3}{8}d_{\text{ff}}} [\rho_{\text{ads}}(z) - \rho_{\text{bulk}}] dz \quad (14)$$

其中, n^{Gibbs} 为吉布斯(Gibbs)过剩吸附量, mol/kg; A_s 为单位质量吸附剂的表面积, m^2/kg ; d_{ff} 为流体分子直径, m; $\rho_{\text{ads}}(z)$ 为 z 位置上的吸附相密度, mol/m^3 ; ρ_{bulk} 为体相密度, mol/m^3 。

特别地, 对SLD理论来说, 吸附剂表面积包括了左右两个壁面, 因此在式(14)中取一半总面积。积分下限为与左壁面接触的吸附质分子的中心位置, 积分上限为与右壁面接触的吸附质分子的中心位置。Fitzgerald等人^[25]通过拟合大量实验数据发现, 选取 $3d_{\text{ff}}/8$ 和 $L_s - 3d_{\text{ff}}/8$ 作为积分的下限和上限, 能够更好地表征甲烷在煤样上的吸附特性。因此, 本研究选取 $3d_{\text{ff}}/8$ 和 $L_s - 3d_{\text{ff}}/8$ 作为积分的下限和上限, 这实际上假定与壁面接触的吸附质分子发生了变形。

1.2.2 流体状态方程

在SLD理论中, 体相密度、体相逸度和吸附相逸度都是通过流体状态方程计算得到的, 因此, 选择合适的流体状态方程对SLD理论的成功应用至关重要。

立方型状态方程考虑了分子间的引力和斥力作用, 且结构简单, 计算精度高, 能有效应用于SLD框架中^[22, 31-32]。常用的立方型状态方程包括: Van der Waals (VDW) 状态方程^[33]、Redlich-Kwong (RK) 状态方程^[34]、Soave-Redlich-Kwong (SRK) 状态方程^[35]、Peng-Robinson (PR) 状态方程^[36]、Patel-Teja (PT) 状态方程^[37]。利用上述状态方程计算了不同温度和压力条件下的甲烷压缩因子, 并与美国国家标准技术研究所(NIST)数据库中真实流体的热力学性质进行比较, 结果如图3和表2所示。

可观察到, VDW、PR 状态方程计算的甲烷压缩因子偏低, SRK 状态方程计算的甲烷压缩因子偏高, 而RK、PT 状态方程计算的甲烷压缩因子在低压条件下偏低, 而高压条件下偏高。总体而言, 在所研究范围内, RK 状态方程对甲烷热力学性质的描述最准确, 平均相对误差小于 0.26%。

因此, 本研究使用RK 状态方程来计算体相密度、体相逸度和吸附相逸度。

$$\frac{p}{RT\rho} = \frac{1}{1-b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1+b\rho)} \quad (15)$$

其中,

$$a = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2}-1)} \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c T_c^{0.5}} \quad (16)$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3} \frac{RT_c}{p_c} \quad (17)$$

其中, p 为压力, Pa; ρ 为密度, mol/m^3 ; a 为引力参数, $\text{J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-2}$; b 为斥力参数, m^3/mol ; T_c 为临界温度, 取 190.56 K; p_c 为临界压力, 取 4.599×10^6 Pa。

使用RK 状态方程可分别计算体相和吸附相的逸度。

$$\ln \frac{f_{\text{bulk}}}{p} = \frac{p}{RT\rho_{\text{bulk}}} - 1 - \ln \left(\frac{p}{RT\rho_{\text{bulk}}} - \frac{pb_{\text{bulk}}}{RT} \right) - \frac{a_{\text{bulk}}}{b_{\text{bulk}}RT^{1.5}} \ln(1 + b_{\text{bulk}}\rho_{\text{bulk}}) \quad (18)$$

$$\ln \frac{f_{\text{ads}}(z)}{p} = \frac{p}{RT\rho_{\text{ads}}(z)} - 1 - \ln \left[\frac{p}{RT\rho_{\text{ads}}(z)} - \frac{pb_{\text{ads}}}{RT} \right] - \frac{a_{\text{ads}}(z)}{b_{\text{ads}}RT^{1.5}} \ln[1 + b_{\text{ads}}\rho_{\text{ads}}(z)] \quad (19)$$

其中, a_{bulk} 为体相的引力参数, $\text{J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-2}$; b_{bulk} 为体相的斥力参数, m^3/mol ; $a_{\text{ads}}(z)$ 为吸附相的引力参数, $\text{J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-2}$; b_{ads} 为吸附相的斥力参数, m^3/mol 。

在式(19)中, 吸附相的引力参数随吸附质分子在狭缝中的相对位置发生变化。Rangarajan等人^[22]对任一吸附质分子和它周围所有吸附质分子的相互作用之和求积分, 得到了 $a_{\text{ads}}(z)$ 随狭缝间距与流体分子直径之比 L_s/d_{ff} 变化的关系式。

若 $1.5 \leq L_s/d_{\text{ff}} < 2$,

$$\frac{a_{\text{ads}}(z)}{a_{\text{bulk}}} = \frac{3}{8} \left(\frac{L_s}{d_{\text{ff}}} - 1 \right) \quad (20)$$

若 $2 \leq L_s/d_{\text{ff}} < 3$,

$$\frac{a_{\text{ads}}(z)}{a_{\text{bulk}}} = \begin{cases} \frac{3z}{8d_{\text{ff}}} + \frac{5}{16} - \frac{1}{8 \left(\frac{L_s - z}{d_{\text{ff}}} - \frac{1}{2} \right)^3} & \frac{1}{2} \leq \frac{z}{d_{\text{ff}}} \leq \frac{L_s}{d_{\text{ff}}} - \frac{3}{2} \\ \frac{3L_s}{8d_{\text{ff}}} - \frac{3}{8} & \frac{L_s}{d_{\text{ff}}} - \frac{3}{2} \leq \frac{z}{d_{\text{ff}}} \leq \frac{3}{2} \\ \frac{3(L_s - z)}{8d_{\text{ff}}} + \frac{5}{16} - \frac{1}{8 \left(\frac{z}{d_{\text{ff}}} - \frac{1}{2} \right)^3} & \frac{3}{2} \leq \frac{z}{d_{\text{ff}}} \leq \frac{L_s}{d_{\text{ff}}} - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (21)$$

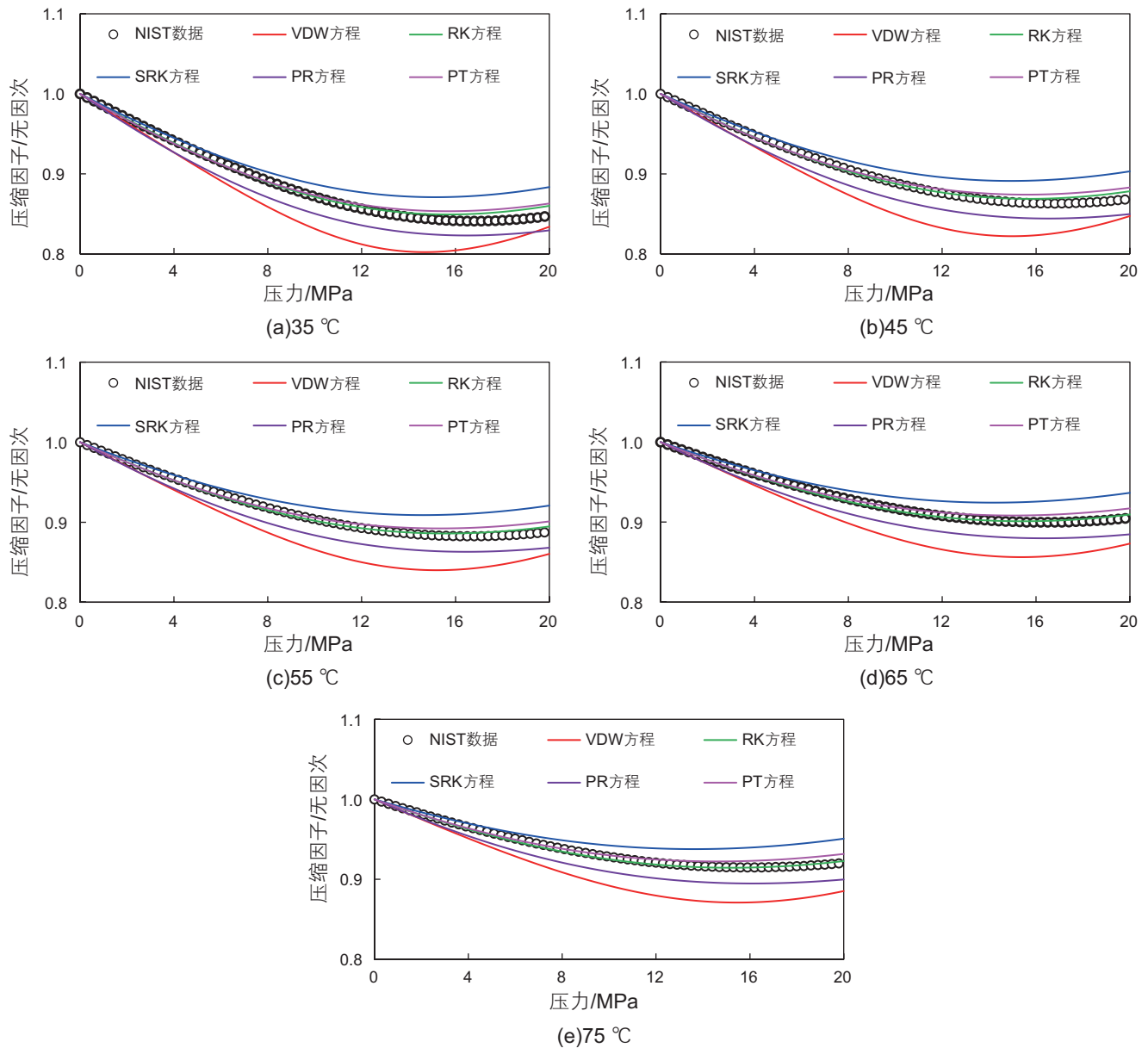


图3 不同温度和压力条件下各状态方程计算的甲烷压缩因子

Fig. 3 Methane compressibility factors with varying temperatures and pressures calculated by different equations of state

表2 各状态方程计算甲烷压缩因子的平均相对误差

Table 2 Average relative errors of methane compressibility factor calculated by different equations of state

温度/°C	VDW方程/%	RK方程/%	SRK方程/%	PR方程/%	PT方程/%
35	3.17	0.26	1.93	1.92	0.41
45	3.24	0.22	1.82	1.88	0.35
55	3.26	0.21	1.72	1.83	0.31
65	3.24	0.22	1.64	1.77	0.27
75	3.20	0.26	1.72	1.55	0.25

若 $3 \leq L_s / d_{ff}$,

$$\frac{a_{ads}(z)}{a_{bulk}} = \begin{cases} \frac{3z}{8d_{ff}} + \frac{5}{16} - \frac{1}{8\left(\frac{L_s-z}{d_{ff}} - \frac{1}{2}\right)^3} & \frac{1}{2} \leq \frac{z}{d_{ff}} \leq \frac{3}{2} \\ 1 - \frac{1}{8\left(\frac{z}{d_{ff}} - \frac{1}{2}\right)^3} - \frac{1}{8\left(\frac{L_s-z}{d_{ff}} - \frac{1}{2}\right)^3} & \frac{3}{2} \leq \frac{z}{d_{ff}} \leq \frac{L_s}{d_{ff}} - \frac{3}{2} \\ \frac{3(L_s-z)}{8d_{ff}} + \frac{5}{16} - \frac{1}{8\left(\frac{z}{d_{ff}} - \frac{1}{2}\right)^3} & \frac{L_s}{d_{ff}} - \frac{3}{2} \leq \frac{z}{d_{ff}} \leq \frac{L_s}{d_{ff}} - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (22)$$

1.2.3 势能函数

SLD理论通过势能函数来表征吸附质分子与吸附剂分子的流固相互作用。常用的势能函数包括：Lennard-Jones势^[38]、Sutherland势^[39]和Kihara势^[40]。

Hasanzadeh等人^[41]利用这三种势能函数来表征其流固化学势，并通过拟合大量实验数据发现，Lennard-Jones 10-4-3 势能函数对吸附质分子和吸附剂分子间流固相互作用的表征最准确。因此，本研究使用Lennard-Jones 10-4-3 势能函数来计算流固相互作用引起的化学势。特别地，由于流固相互作用主要取决于吸附质分子与前四层碳平面上吸附剂分子的相互作用，本研究忽略了吸附质分子与第四层碳平面之后的流固相互作用。

$$\Psi_{fs}(z) = 4\pi\rho_{atoms}d_{fs}^2\varepsilon_{fs} \left\{ \frac{1}{5}\left(\frac{d_{fs}}{z'}\right)^{10} - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^4 \left[\frac{d_{fs}}{z'+(i-1)d_{ss}} \right]^4 \right\} \quad (23)$$

其中，

$$\varepsilon_{fs} = \sqrt{\varepsilon_{ff} \times \varepsilon_{ss}} \quad (24)$$

$$d_{fs} = \frac{d_{ff} + d_{ss}}{2} \quad (25)$$

$$z' = z + \frac{d_{cc}}{2} \quad (26)$$

其中， ρ_{atoms} 为碳原子密度，取 3.82×10^{19} 个/m²； ε_{fs} 为流固相互作用势能，J； ε_{ff} 为甲烷分子间的流流相互作用势能，取 2.05×10^{-21} J； ε_{ss} 为固固相互作用势能，J； d_{fs} 为流固分子碰撞直径，m； d_{ss} 为碳平面间距，取 3.35×10^{-10} m； z' 为吸附质分子与第一层碳原子中心的距离，m； d_{cc} 为碳原子直径，取 1.4×10^{-10} m。

1.2.4 模型求解

通过SLD理论的吸附平衡准则求解狭缝型孔隙上的吸附相密度分布时，需对孔隙进行离散，并求解每个小区间上的吸附相密度。将式(18)、(19)和(23)代入

式(13)即可求得任意z位置上的吸附相密度。一旦确定了孔隙上的体相密度和吸附相密度分布，结合辛普森准则，可计算过剩吸附量。令 $f(z) = \rho_{ads}(z) - \rho_{bulk}$ ，则式(14)可改写为：

$$n^{Gibbs} = \frac{A_s}{2} \times \frac{\Delta z}{3} [f(z_0) + 4f(z_1) + 2f(z_2) + \dots + 2f(z_{n-2}) + 4f(z_{n-1}) + f(z_n)] \quad (27)$$

通过SLD理论计算过剩吸附量的具体流程如图4所示。首先，输入系统压力和温度、SLD理论特征参数、吸附质物理性质，计算体相密度、逸度和化学势。其次，将狭缝型孔隙离散为n个小区间，利用第一步得

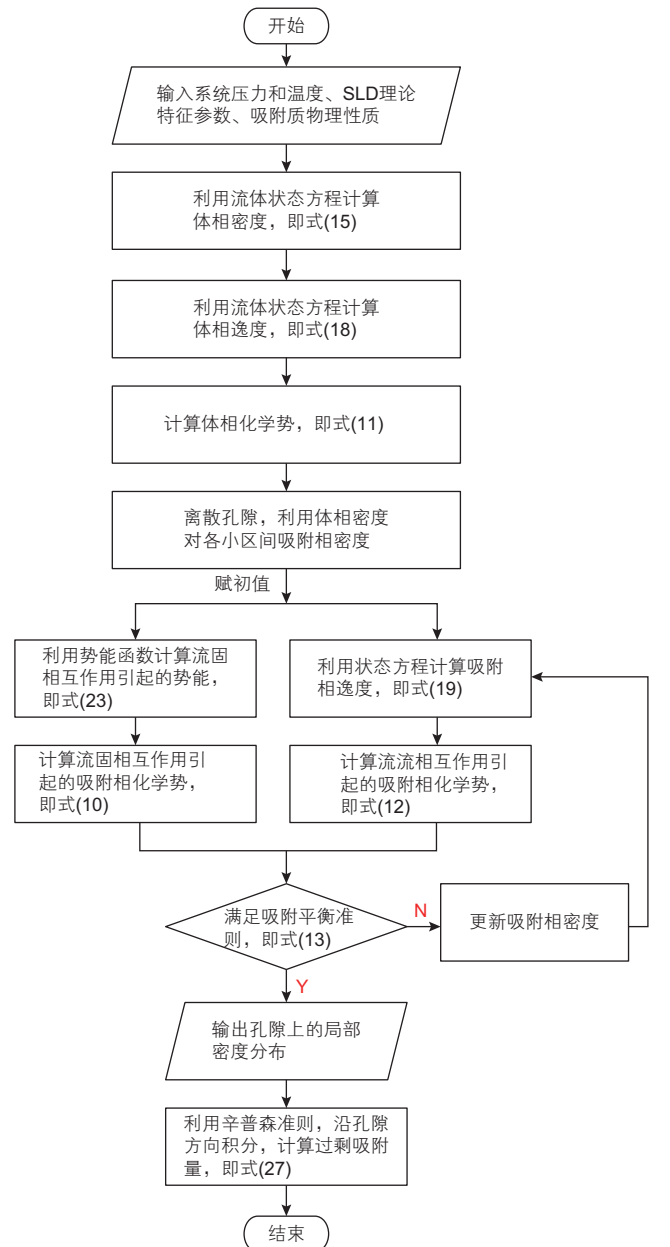


图4 简化局部密度理论求解流程

Fig. 4 Solving procedure for simplified local density theory

到的体相密度对各区间的吸附相密度赋初值,并计算流流相互作用和流固相互作用引起的化学势。再次,对每一区间的吸附相密度进行迭代,直至各区间均满足吸附平衡准则。最后,输出孔隙上的局部密度分布,结合辛普森准则计算过剩吸附量。对于本研究来说, n 取1000可基本忽略网格划分引起的误差。

2 结果

2.1 煤样对甲烷的吸附性

在不同的湿度、温度和压力条件下,甲烷在这五个煤样上的吸附数据如图5中的数据标记所示。

由于甲烷在碳基吸附剂上的吸附过程可逆,反应放热,当系统达到平衡状态时,甲烷的吸附速率等于解吸速率。根据勒夏特列原理,若此时反应条件变化,将打破吸附平衡,并朝着减弱这种变化的方向移动。

在其他条件不变的情况下,若温度增加,系统内能将增大,吸附平衡将朝着内能减少的方向移动。由于吸附平衡是一个动态过程,此时甲烷的吸附速度等于解吸速度,吸附放热,解吸吸热,温度增加后甲烷在吸附剂上的解吸速率快于吸附速率,该过程不断吸热以减弱系统的温度变化,直至重新达到吸附平衡。另外,温度增大后,煤岩基质发生热膨胀,导致部分孔隙收缩甚至闭合,显著减少甲烷附着位点。因此,甲烷在各煤样上的吸附量均随温度的增加而降低。

在其他条件不变的情况下,若压力增大,将导致气体浓度增大,吸附平衡朝着气相分子数减少的方向移动,导致更多的气体吸附在吸附剂表面,直至系统重新达到吸附平衡。因此,甲烷在煤样上的吸附量随压力的增大而单调递增。由于本研究使用过剩吸附量来表征甲烷的吸附特征,可以观察到,甲烷吸附量随压力的增大先增大后有所降低,在12~15 MPa左右存在极大值。这主要是由于以下两个原因造成的:一方面,随着压力增大,甲烷分子不断附着在吸附剂表面上,吸附位点逐渐趋于饱和,这将导致吸附剂表面能不断降低,表现为压力增大引起的吸附能力增幅减弱;另一方面,甲烷压缩性随着压力增大不断提高,体相容量不断增大,当压力超过极大值后,相比附着在吸附剂上,此时甲烷分子更容易压缩在体相中。另外,压力极值点的数值大小还取决于体相和吸附相中甲烷容量的相对大小,甲烷在两相中的容量均随温度增加而降低,这造成了不同温度条件下,压力极值点略有不同。

另外,干燥煤样的吸附能力从大到小为:EYWG3煤样、PRW煤样、O4煤样、BWBC煤样、SJF煤样,与其灰分含量排序正好相反,这表明灰分对吸附能力贡献相对较小。而这些煤样在干燥和湿润条件下的吸附量差异与其平衡湿度排序一致,这表明煤样中的水分显著降低了其对甲烷的吸附能力。

2.2 SLD理论应用

在应用SLD理论表征甲烷在煤样上的吸附特征之前,需要与实验数据进行拟合,保证理论计算值与实验测量值的平均相对误差最小,以确定模型中用于描述吸附剂结构和吸附质性质的特征参数。

$$AARD = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} abs \left(\frac{n_{exp}^{Gibbs} - n_{cal}^{Gibbs}}{n_{exp}^{Gibbs}} \right)}{N_p} \times 100\% \quad (28)$$

其中, $AARD$ 为平均相对误差,%; n_{exp}^{Gibbs} 为吸附量实验值,mol/kg; n_{cal}^{Gibbs} 为吸附量计算值,mol/kg; N_p 为数据点数,无量纲。

对于纯组分气体的吸附,SLD理论包括三个特征参数:

- 1)狭缝宽度,用于描述吸附剂的有效孔隙尺寸;
- 2)固固相互作用势能参数,用于描述吸附剂原子间的相互作用势。取其与流流相互作用势能参数的几何平均可描述吸附质和吸附剂的相互作用势能,用于表征吸附质分子与吸附剂表面的相互作用强度;
- 3)吸附质在单位质量吸附剂上的附着表面积,用于表征吸附质分子与吸附剂表面的亲和度。

根据上述描述可知,狭缝宽度和固固相互作用势能参数都只取决于吸附剂的结构,而附着表面积还取决于吸附质类型。另外,对于特定的煤样,表面积大小并不会影响吸附剂的有效孔隙尺寸或吸附质分子与吸附剂表面的相互作用强度。也就是说,在模型表征过程中,表面积对单一孔隙上的局部密度分布没有影响,而只影响过剩吸附量的数值大小。因此,在实验数据拟合过程中,首先通过狭缝宽度和固固相互作用势能参数调整等温吸附线的形状,随后通过表面积确定吸附值大小,数据拟合结果如图5所示,获得的吸附特征参数如表3所示。

可以观察到,湿润煤样拟合得到的狭缝宽度、固固相互作用势能参数、表面积均小于干燥煤样。这说明水分主要通过以下三方面影响甲烷吸附量:首先,水分子附着在基质孔隙上,将降低孔隙有效尺寸;其次,水分子与甲烷分子都可能附着在同一吸附位点上,

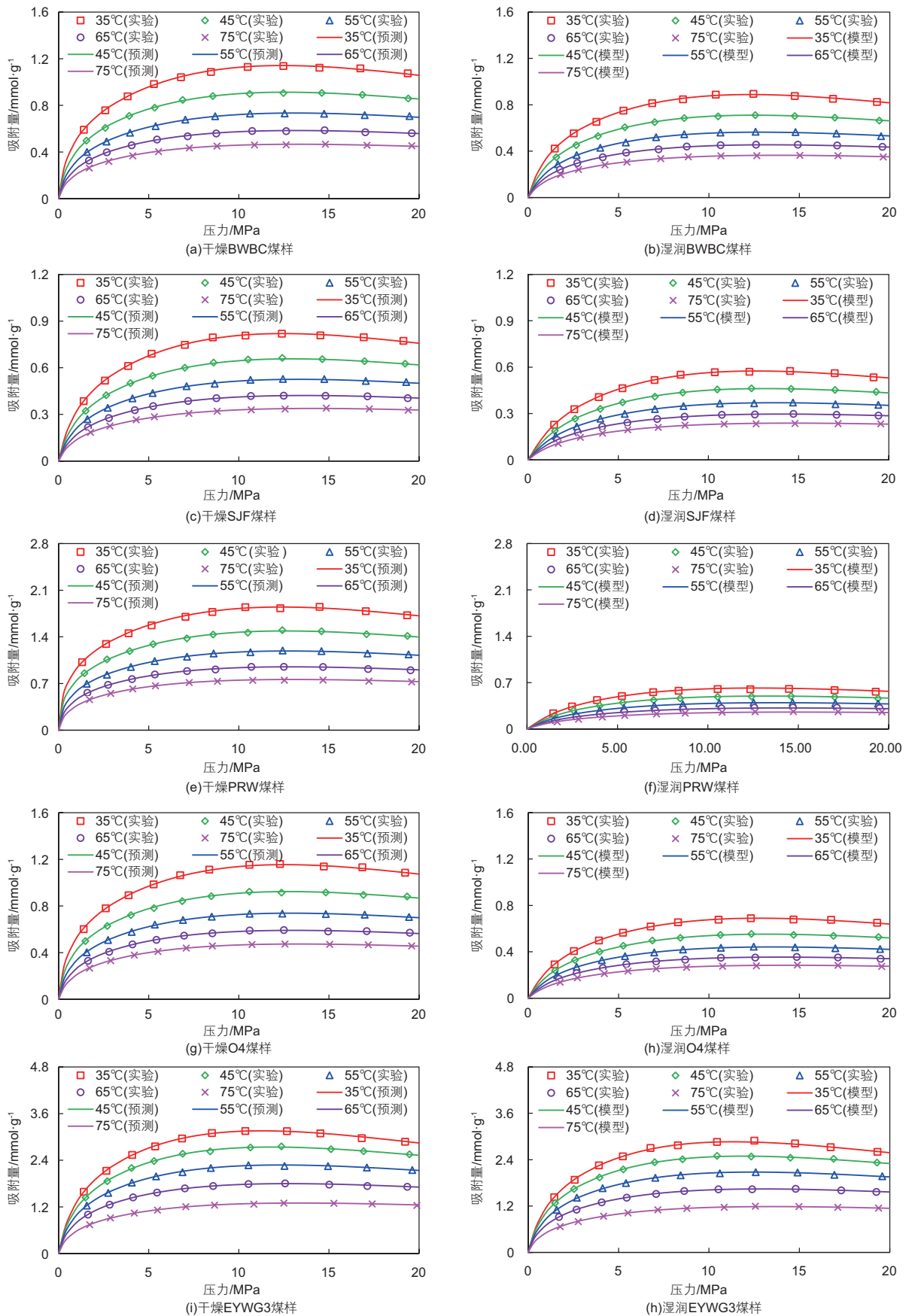


图 5 甲烷在不同煤样上的等温吸附线
 Fig. 5 Methane adsorption isotherm on different coals

表3 不同煤样吸附甲烷的特征参数

Table 3 Characteristic parameters for methane adsorption on different coals

煤样	温度 /°C	干燥 L_s /nm	干燥 ε_{ss}/k_B /K	干燥 A_s /(m ² /g)	湿润 L_s /nm	湿润 ε_{ss}/k_B /K	湿润 A_s /(m ² /g)
BWBC 煤样	35	1.82	40.0	90.4	1.57	27.6	83.5
	45	1.55	42.2	74.0	1.38	29.8	67.8
	55	1.48	44.3	60.5	1.27	31.7	54.9
	65	1.34	47.8	48.9	1.25	35.7	43.6
	75	1.24	51.6	39.5	1.22	39.9	34.5
SJF 煤样	35	1.69	29.7	74.2	1.60	19.0	64.9
	45	1.57	33.2	59.1	1.46	21.5	51.3
	55	1.46	37.0	47.0	1.38	24.0	40.7
	65	1.36	40.0	38.0	1.28	26.4	32.6
	75	1.33	44.1	30.3	1.24	29.0	26.0
PRW 煤样	35	1.98	56.5	126.9	1.55	17.0	74.2
	45	1.71	59.7	104.3	1.45	19.7	57.9
	55	1.50	59.0	87.3	1.37	22.7	45.0
	65	1.36	59.0	72.9	1.31	25.2	35.7
	75	1.26	60.1	60.4	1.25	27.8	28.5
O4 煤样	35	1.94	43.1	88.5	1.75	22.3	71.5
	45	1.65	45.8	72.1	1.54	24.6	57.2
	55	1.45	47.1	59.6	1.39	27.1	45.8
	65	1.32	48.4	49.3	1.28	29.2	37.1
	75	1.23	49.7	40.7	1.21	31.6	29.9
EYWG3 煤样	35	1.35	39.4	264.4	1.33	33.2	254.9
	45	1.33	43.0	226.9	1.32	38.0	214.4
	55	1.31	49.5	183.6	1.31	41.8	175.9
	65	1.29	54.3	144.2	1.28	46.2	137.5
	75	1.28	57.5	104.6	1.26	51.8	97.0

二者存在竞争吸附, 将降低甲烷与煤样的相互作用强度; 第三, 水分子团堵塞基质孔隙后, 将降低附着表面积。

3 讨论

为了更好地将该理论应用于工程实践, 同时有效减少吸附测试的实验负担, 将SLD理论中的三个特征参数与各煤样的工业分析结果进行关联分析, 得到了吸附特征参数随煤样工业分析指标的变化关系式。

$$L_s = [-(0.0001M_{VM} + 0.0008)(T - 308.15) + 0.0097M_{VM} + 1.1499] \times [1 + 0.0066(M_{EMC} - S_{water})] \quad (29)$$

$$\varepsilon_{ss} / k_B = [(-0.0056M_{VM} + 0.4129)(T - 308.15) + 0.4082M_{FC} + 3.8906] \times [1 + 0.0728(M_{EMC} - S_{water})] \quad (30)$$

$$A_s = [(0.123M_{VM} - 5.4388)(T - 308.15) + 377.08 - 8.5052M_{VM}] \times [1 + 0.0357(M_{EMC} - S_{water})] \quad (31)$$

其中, M_{VM} 为挥发分含量, %; S_{water} 为含水饱和度, %; ε_{ss} / k_B 为固固相互作用势能参数, K; M_{FC} 为固定碳含量, %。

通过式(29)~(30)计算得到的吸附特征参数值与SLD理论拟合值的比较如图6所示。可以观察到, 这三个吸附特征参数的工业分析指标表征值与理论拟合值的平均相对误差分别为3.87%、7.67%和10.40%, 在一定程度上反映了吸附特征参数随煤样工业分析指

标、含水情况和温度的变化情况。

由于活性炭的含碳量高、组分相对简单，选取了Filtrisorb 400 系列颗粒活性炭对甲烷的数据数据作为上述煤样吸附性能的参考，并进一步用于验证吸附特征参数随煤样工业分析指标的变化关系式。该活

性炭的元素分析和工业分析结果如表 4 所示，通过式 (29)~(31) 表征的活性炭的吸附特征参数如表 5 所示。将表 5 中的特征参数表征值代入SLD吸附理论，计算得到了不同温度、湿度调节下甲烷在Filtrisorb 400 活性炭上的等温吸附线，如图 7 所示。理论预测值与实

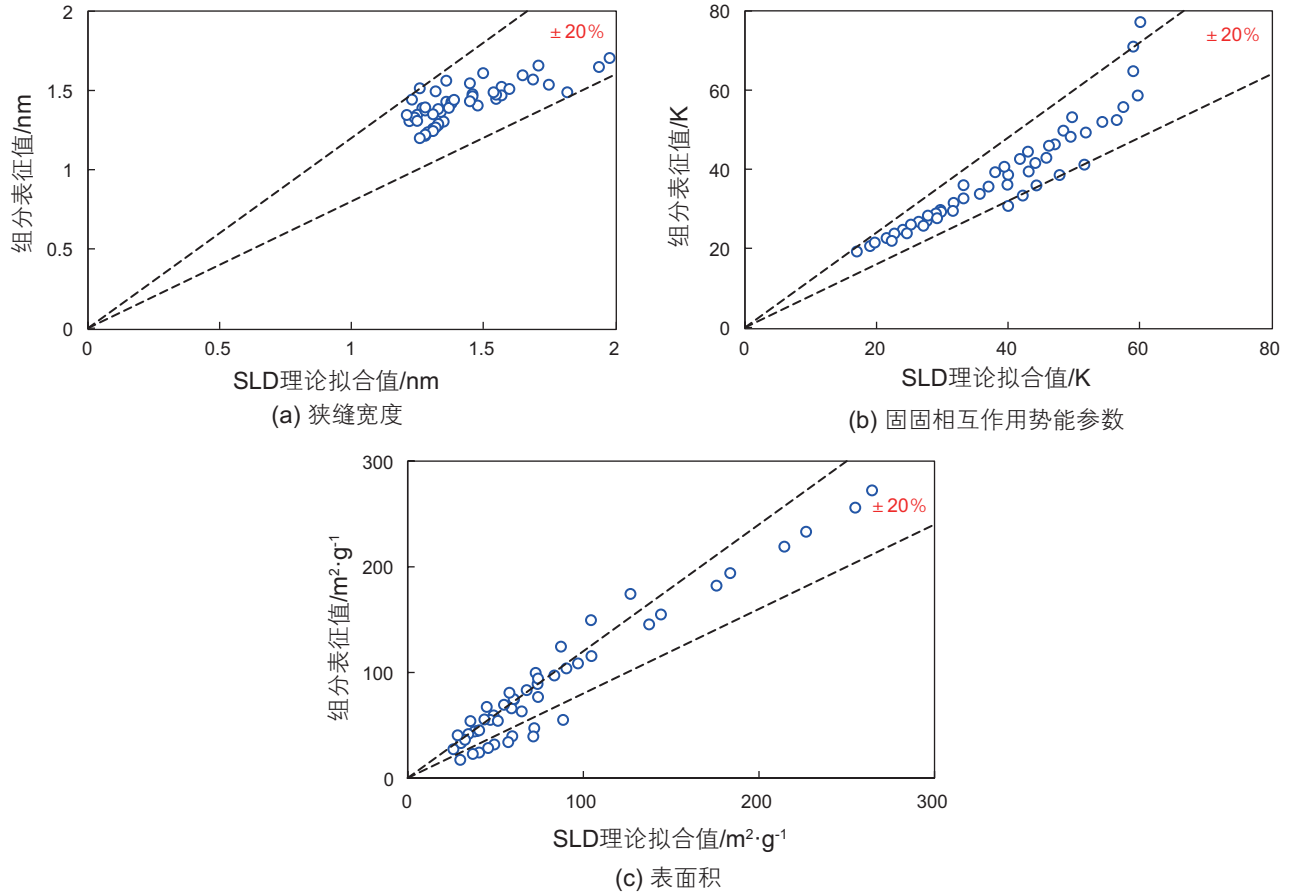


图 6 SLD 理论表征值和组分表征值的比较

Fig. 6 Comparison between SLD fitting and composition characterization

表 4 Filtrisorb 400 活性炭的元素分析和工业分析

Table 4 Ultimate and compositional analysis of filtrisorb 400 activated carbon

样品	碳/%	氢/%	氧/%	氮/%	硫/%	水分/%	固定碳/%	挥发分/%	灰分/%
Filtrisorb 400 活性炭	80.55	4.86	3.23	1.70	0.92	1.94	56.39	32.93	8.74

表 5 Filtrisorb 400 活性炭对甲烷的吸附特征参数

Table 5 Characteristic parameters for methane adsorption on filtrisorb 400 activated carbon

样品	温度 /°C	干燥 L_s /nm	干燥 ϵ_{ss}/k_B /K	干燥 A_s /(m²/g)	湿润 L_s /nm	湿润 ϵ_{ss}/k_B /K	湿润 A_s /(m²/g)
Filtrisorb 400 活性炭	35	1.19	44.99	375.13	1.17	40.51	355.82
	45	1.18	49.42	321.03	1.16	44.50	304.50
	55	1.16	53.85	266.93	1.15	48.48	253.19
	65	1.15	58.28	212.83	1.14	52.47	201.88
	75	1.14	62.71	158.74	1.13	56.46	150.57

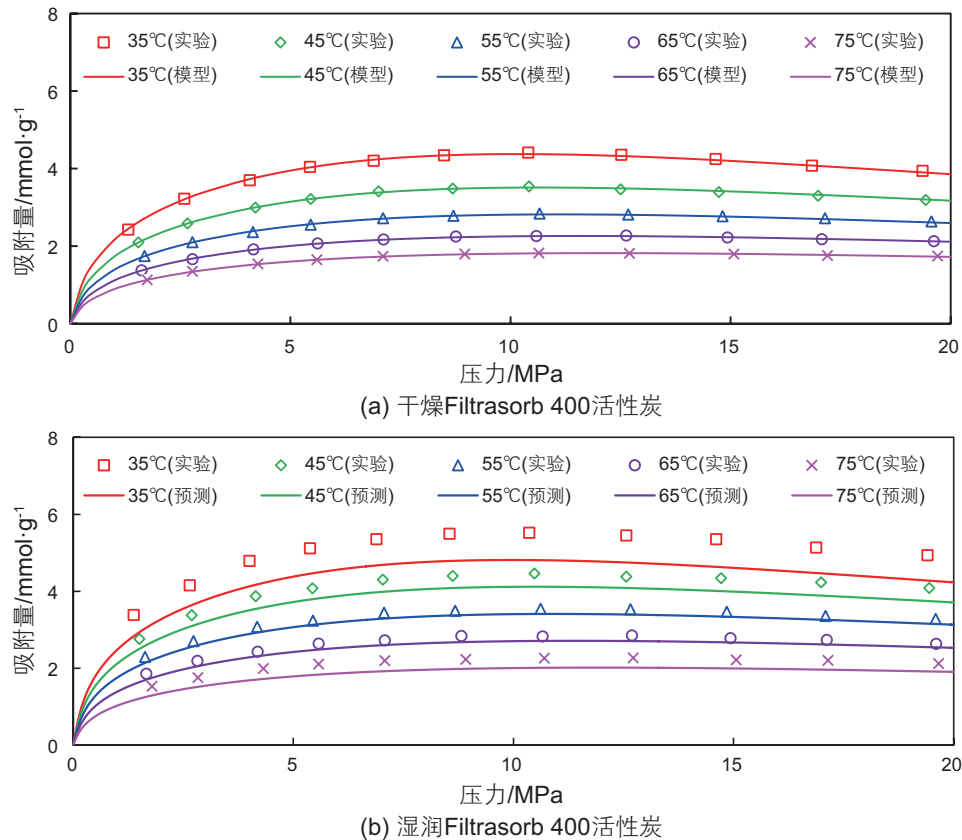


图7 甲烷在Filtrasorb 400 活性炭上的等温吸附线

Fig. 7 Methane Adsorption Isotherm on Filtrasorb 400 Activated Carbon

验测量值的平均相对误差为 9.96%，最大相对误差为 15.06%，这表明利用吸附剂的工业分析结果关联吸附特征参数，进而预测吸附剂在不同湿度、温度和压力条件下的吸附特征是切实可行的，实现了SLD理论的推广应用。

4 结论

本文基于气体等温吸附仪，开展了不同盆地典型煤样的甲烷吸附能力测试，分析了湿度、温度和压力对吸附量的影响，在此基础上确定了模型中的特征参数，并与各煤样的工业分析指标相关联，实现了该吸

附理论的推广应用。得到以下结论：

(1) 甲烷吸附量随温度增加单调递减，随压力增加先增大后略有降低，在 12~15 MPa 左右存在极大值。甲烷吸附量的压力极值现象是由体相和吸附相中甲烷容量相对大小的变化造成的。

(2) SLD 理论能有效表征高压甲烷在碳基吸附剂上的吸附特征，平均相对误差均小于 0.90%。

(3) 利用工业分析指标的吸附特征参数表征值计算了甲烷在活性炭上的吸附量，与实验数据的平均相对误差均小于 10%，满足工程应用需求，实现了该理论的推广应用。

参考文献

- [1] AYOUB J, HINKEL J, JOHNSTON D, et al. Learning to produce coalbed methane[J]. Oilfield Review, 1991, 3(1): 27-40.
- [2] ANDERSON J, SIMPSON M, BASINSKI P, et al. Producing natural gas from coal[J]. Oilfield Review, 2003, 15(3): 8-31.
- [3] AL-JUBORI A, BOYER C, BUSTOS O A, et al. Coalbed methane: Clean energy for the world[J]. Oilfield Review, 2009, 21(2): 4-13.
- [4] PERERA M S A, RANJITH P G, CHOI S K, et al. Estimation of gas adsorption capacity in coal: A review and an analytical study[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2012, 32(1): 25-55.
- [5] LIU J S, CHEN Z W, ELSWORTH D, et al. Interactions of multiple processes during CBM extraction: A critical review[J]. International

- Journal of Coal Geology, 2011, 87(3-4): 175-189.
- [6] DAI J X. Giant coal-derived gas fields and their gas sources in China[M]. Pittsburgh: Academic Press, 2016.
- [7] 叶建平, 陆小霞. 我国煤层气产业发展现状和技术进展[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(1): 24-29. [YE J P, LU X X. Development status and technical progress of China coalbed methane industry[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(1): 24-29.]
- [8] 张守仁. 深煤层煤层气开发有效途径展望[J]. 中国煤层气, 2011, 8(4): 18-21. [ZHANG S R. Proposed effective developing method for the deep coalbed methane[J]. China Coalbed Methane, 2011, 8(4): 18-21.]
- [9] MOHAMMAD S A, ARUMUGAM A, ROBINSON R L, et al. High-pressure adsorption of pure gases on coals and activated carbon: Measurements and modeling[J]. Energy & Fuels, 2012, 26: 536-548.
- [10] 赵丽娟, 秦勇, WANG G, 等. 高温高压条件下深部煤层气吸附行为[J]. 高校地质学报, 2013, 19(4): 648-654. [ZHAO L J, QIN Y, WANG G, et al. Adsorption behavior of deep coalbed methane under high temperatures and pressures[J]. Geological Journal of China Universities, 2013, 19(4): 648-654.]
- [11] 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. [ZHOU J P. Adsorption-transport mechanism of CH₄, CO₂, N₂, and their mixture in coalbed[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.]
- [12] 马东民. 煤层气吸附解吸机理研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2008. [MA D M. Research on the adsorption and desorption mechanism of coalbed methane[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2008.]
- [13] 肖知国. 煤层注水抑制瓦斯解吸效应实验研究与应用[D]. 焦作: 河南理工大学, 2010. [XIAO Z G. Experimental study and application of inhibitory effect on gas desorption of coal seam injected with water[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2010.]
- [14] 赵东. 水—热耦合作用下煤体瓦斯的吸附解吸机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012. [ZHAO D. Study on coalbed methane adsorption & desorption mechanism influenced by coupling of water injection and temperature[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012.]
- [15] 秦玉金. 深部煤层瓦斯赋存特征与解吸规律研究及应用[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2012. [QIN Y J. Study on gas occurrence characteristics and desorption law and application in deep coal seam[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2012.]
- [16] 曾泉树. 深煤层产气机理实验与模型研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017. [ZENG Q S. Experimental and modeling studies on coalbed methane recovery mechanism in deep coal seams[D]. Beijing: China University of Petroleum, Beijing, 2017.]
- [17] LEVY J H, DAY S J, KILLINGLEY J S. Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties[J]. Fuel, 1997, 9(76): 813-819.
- [18] MULLER E A, HUNG F R, GUBBINS K E. Adsorption of water vapor-methane mixtures on activated carbons[J]. Langmuir, 2000, 16(12): 5418-5424.
- [19] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [20] DE BOER J H. The dynamical character of adsorption[M]. London: Oxford University Press, 1953.
- [21] ONO S, KONDO S. Molecular theory of surface tension[M]. Berlin: Springer, 1960.
- [22] RANGARAJAN B, LIRA C T, SUBRAMANIAN R. Simplified local density model for adsorption over large pressure ranges[J]. AIChE Journal, 1995, 41(4): 838-845.
- [23] American Society for Testing Material. Standard practice for ultimate analysis of coal and coke[S]. D3176-89, 2002
- [24] American Society for Testing Material. Standard practice for proximate analysis of coal and coke[S]. D3172-89, 2002
- [25] GRUSZKIEWICZ M S, NANEY M T, BLENCOE J G, et al. Adsorption kinetics of CO₂, CH₄, and their equimolar mixture on coal from the Black Warrior Basin, West-Central Alabama[J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 77(1-2): 23-33.
- [26] YUAN W N, PAN Z J, LI X, et al. Experimental study and modelling of methane adsorption and diffusion in shale[J]. Fuel, 2014, 117(A): 509-519.
- [27] GOODMAN A L, BUSCH A, DUFFY G J, et al. An inter-laboratory comparison of CO₂ isotherms measured on Argonne premium coal samples[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(4): 1175-1182.
- [28] American Society for Testing Material. Standard test method for equilibrium moisture of coal at 96 to 97 percent relative humidity and 30°C[S]. D1412-04, 2004
- [29] PASHIN J C, MCINTYRE M R. Temperature-pressure conditions in coalbed methane reservoirs of the Black Warrior basin: Implications for carbon sequestration and enhanced coalbed methane recovery[J]. International Journal of Coal Geology, 2003, 54(3-4): 167-183.
- [30] XU H, TANG D Z, TANG S H, et al. Geologic and hydrological controls on coal reservoir water production in marine coal-bearing strata: A case study of the Carboniferous Taiyuan Formation in the Liulin Area, Eastern Ordos Basin, China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 59: 517-526.
- [31] FITZGERALD J E, SUDIBANDRIYO M, PAN Z J, et al. Modeling the adsorption of pure gases on coals with the SLD model[J]. Carbon, 2003, 41(12): 2203-2216.

- [32] YANG X N, LIRA C T. Theoretical study of adsorption on activated carbon from a supercritical fluid by the SLD-ESD approach[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2006, 37(2): 191–200.
- [33] VAN DER WAALS J D. On the continuity of the gaseous and liquid states[D]. Leiden: Universiteit Leiden, 1873.
- [34] REDLICH O, KWONG J N S. On the thermodynamics of solutions[J]. *Chemical Reviews*, 1949, 44(1): 233–244.
- [35] SOAVE G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state[J]. *Chemical Engineering Science*, 1972, 27(6): 1197–1203.
- [36] PENG D Y, Robinson D B. A new two-constant equation of state[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1976, 15(1): 59–64.
- [37] PATEL N C, Teja A S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures[J]. *Chemical Engineering Science*, 1982, 37(3): 463–473.
- [38] LENNARD-JONES J E. On the determination of molecular fields[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 1924, 106(738): 463–477.
- [39] SUTHERLAND W. The viscosity of gases and molecular force[J]. *Philosophical Magazine*, 1893, 36: 507–531.
- [40] TARO K. The second virial coefficient of non-spherical molecules[J]. *Journal of The Physical Society of Japan*, 1951, 6(5): 289–296.
- [41] HASANZADEH M, ALAVI F, FEYZI F, et al. Simplified local density model for adsorption of pure gases on activated carbon using Sutherland and Kihara potentials[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 136(1–3): 1–9.

(编辑 马桂霞)