

论文

煤中 CO₂ 的吸附和扩散: 实验与建模

简星, 关平*, 张巍

北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

* 联系人, E-mail: pguanl@pku.edu.cn

收稿日期: 2010-12-07; 接受日期: 2011-03-24

国家自然科学基金(批准号: 40640420141)和北京大学(教育部 985 工程)资助

摘要 煤与瓦斯突出事件发生与否及突出强度, 地下不可开采的煤层封存温室气体 CO₂, 以及注 CO₂ 提高煤层甲烷的采收率, 以上三个方面都与煤中 CO₂ 的吸附和扩散过程密切相关. 应用自行研制的新装置, 研究了 CO₂ 气体在河北峰峰矿区大淑村矿和梧桐庄矿、山西大同晋华官矿三种煤样中吸附和扩散的性质, 分析其等温吸附机理, 并获得了扩散系数模型. 结果表明, 在一定压力范围内, 煤体吸附 CO₂ 气体满足 Langmuir 单分子层吸附模型, 其吸附等温线为非标准的双曲线形状; 同一温度压力条件下, 煤体的 CO₂ 吸附能力随其镜质组分含量的增加呈增大趋势, 而中等煤级的煤样吸附能力最小. 研究发现, CO₂ 在煤体中的解吸扩散(出扩散)系数 D 并不是恒定不变的, 而随质量分数(CO₂ 分压)的降低而减小, 一定范围内还与 CO₂ 的质量分数呈线性关系变化. 本研究中, 煤体 CO₂ 扩散系数的数量级约为 10^{-4} ~ 10^{-2} mm²/s, 其中大淑村煤、梧桐庄煤、晋华官煤中 CO₂ 扩散系数 D 值的总范围依次为 3×10^{-4} ~ 8×10^{-3} , 2×10^{-4} ~ 4×10^{-3} 和 2×10^{-4} ~ 4×10^{-3} mm²/s. 本文的吸附性研究和扩散系数模型能帮助研究煤与瓦斯突出、评价温室气体 CO₂ 的煤层封存和提高煤层甲烷采收率的可行性.

关键词
煤
CO₂
吸附等温线
CO₂ 解吸
扩散
扩散系数

煤矿开采过程中煤与瓦斯突出事故频繁发生, 据统计, 至少有 18 个国家或地区发生过重大的煤与瓦斯突出事故^[1]. CO₂ 作为瓦斯气体的主要成分之一^[2], 在煤中的吸附和扩散关系到煤与瓦斯突出(特别是 CO₂ 突出)的强度; 大气中温室气体 CO₂ 的浓度呈逐年递增趋势, 近百年来已经从 280 ppmv (1 ppmv=1 μL/L)^[3]升至 390 ppmv (<http://co2now.org>), CO₂ 减排越来越受到人们的重视, 不可开采煤层可以作为封存 CO₂ 的地质媒介已经得到了证实^[4-6]; 同时将 CO₂ 注入煤层气储层常用来提高煤层甲烷的采收率 (CO₂-ECBM)^[7]. 吸附研究可以用来评估煤层对 CO₂

的吸附能力, 扩散过程关系到煤层中 CO₂ 运移的快慢, 其研究结果可以用来评价煤层是否适合封存 CO₂ 和提高煤层甲烷的采收率, 因而煤的吸附和扩散研究也受到学者的广泛关注.

早期的煤吸附性研究主要以吸附动力学的理论推导和模型建立为主^[8-13]. 近几年的研究从理论机理分析^[14-16]和实验两方面阐述了煤对甲烷的吸附性及其影响因素, 运用于煤层气储层的研究, 而等温吸附实验都基于等温吸附解吸仪平台^[17-27]. 唐书恒等^[28-30]研究了二元或多元气体的等温吸附性质, 讨论提高煤层气采收率的方法和技术. 部分吸附性研究使用的样品

为粉碎后的煤样, 不能完全代表自然煤样的性质.

煤扩散性质的研究主要以理论模型为主^[11,13,31-37], 而实验研究很少, 也缺乏一些具体煤样的扩散系数数据. 已有文献发表了一些新的方法或装置, 如固体煤圆盘法^[38,39](在同一气体压力下, CO₂从密闭容器中通过煤圆盘进入 N₂ 密闭容器, 进而获得扩散系数), 容量法^[40-43](煤粉样品置于带有体积测量仪的不锈钢试管), 这些研究表明, 不同类型的煤中扩散系数值变化很大, 因而有针对性地研究不同煤样的扩散系数模型及其影响因素具有重要意义. 另外, 上述两类方法都假定同种煤中气体的扩散系数 D 是恒定不变的, 而这一点需要更多的研究得以证实.

本文运用自行设计的装置^[44]完成了大淑村煤矿、梧桐庄煤矿和晋华宫煤矿自然煤样对 CO₂ 的吸附实验, 并在此基础上, 运用吸附-解吸求扩散系数法中的批量方法^[45](bulk technique), 研究其扩散机理, 并获得煤样中 CO₂ 的扩散系数模型.

1 样品及实验方法

实验样品采自河北南部峰峰矿区的大淑村矿和梧桐庄矿, 以及山西大同的晋华宫矿, 如图 1 所示.

三种煤样的基本性质如表 1 所示, 其中大淑村煤样的镜质组反射率明显高于另外两种煤样, 晋华宫煤样略低于梧桐庄煤样.

实验在北京大学地球与空间科学学院煤与瓦斯突出实验室完成, 实验装置示意图如图 2 所示, 其可靠性和详细描述见文献[44]. 实验步骤如下:

- (1) 将自然煤样磨成球体, 半径约 12.5 mm, 测量煤球质量、直径, 估计其密度, 然后放入试管(图 2).
- (2) 将试管连接到卸压箱(图 2), 中间用铝箔隔开, 紧闭试管.
- (3) 闭合进气阀门, 启动真空泵, 将试管抽真空.
- (4) 关闭真空阀门, 开启进气阀门, 将 CO₂ 充入试管, 到达需要压力(如 1.02 MPa, 3.0 MPa), 不宜过高.
- (5) 将试管中的 CO₂ 压力维持足够的时间, 目的是达到吸附平衡, 即达到指定压力下煤球吸附 CO₂ 最大吸附量, 此时煤球中 CO₂ 分压等于试管中的气体压力, 扩散时间用 $t = r^2/D$ 来估计(t 是时间, r 是煤球半径, D 是扩散系数), 12.5 mm 半径的煤球设定其 $t=5$ 天(已经足够).
- (6) 到达预定时间后, 关闭所有阀门, 刀片切破铝箔, 记录此时时间, 试管中压力瞬间降到大气压.
- (7) CO₂ 解吸过程: 将煤球取出, 随时间连续测量

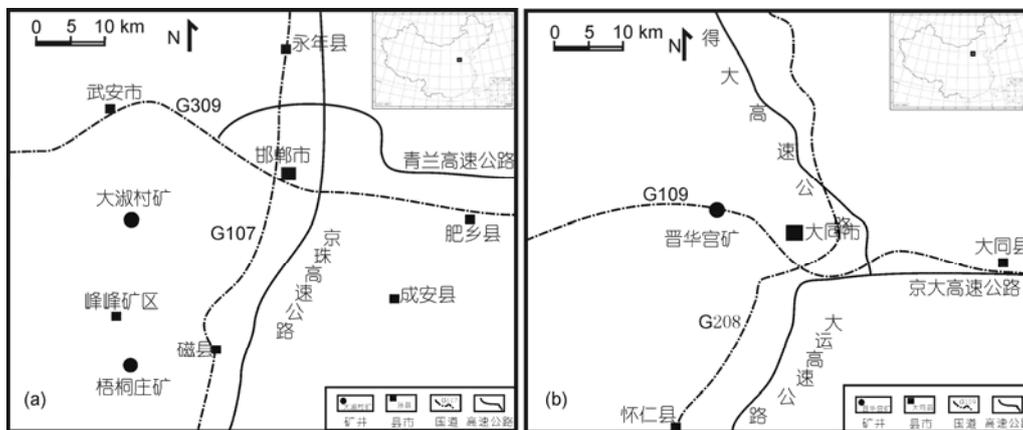


图 1 三个煤矿所处地理位置图
(a) 大淑村矿和梧桐庄矿; (b) 晋华宫矿

表 1 三种煤样的煤岩显微组分特征和镜质组反射率统计表

煤样	显微组分体积百分含量(%)				镜质组反射率 R_{\max}^0 (%)
	镜质组	惰质组	壳质组	矿物质	
大淑村煤	81.7	9.4	0	8.9	2.54
晋华宫煤	79.2	20.2	0.2	0.4	0.93
梧桐庄煤	76.3	22.6	0	1.1	1.02

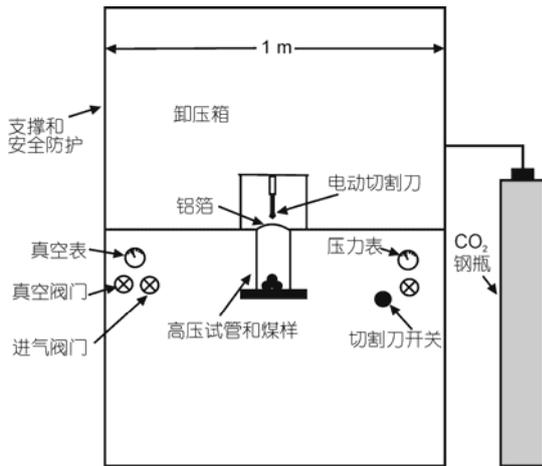


图2 实验装置示意图

煤球的总质量, 直到质量最小并基本不变化。

2 实验结果与数据处理

实验原始数据及初步计算处理结果见图3和表2。

(i) 实验现象1. CO₂完全解吸之后, 煤球的质量

(M_{∞})并没有恢复到实验前的质量(M_0), 而是略大于或小于 M_0 . 该现象可能的解释包括: (1) 实验中煤颗粒的丢失; (2) CO₂ 取代了实验前吸附于煤孔隙表面的空气或水; (3) 煤吸附-解吸 CO₂ 产生的膨胀变形和收缩变形导致煤结构的变化^[46,47], 这种变形不是完全可逆的, 而存在一定的残余变形^[48,49], 残余变形可能为正, 也可能为负. Larsen^[50]认为, 煤吸附 CO₂ 后, 物理结构发生了重排反应, 物理性质发生了变化。

(ii) 实验现象2. CO₂解吸过程中, 煤球质量先达到最小值, 然后有略微的增加, 或者存在一定的波动, 如图3所示. 这个现象可以解释为: 在解吸过程的前阶段, CO₂分压高, CO₂的解吸扩散主导了煤球质量; 而后阶段, CO₂分压低, 空气中其他易被煤吸附的气体组分(如水分等)扩散进入煤球, 煤球质量发生变化。

(iii) 实验现象3. 初始实验压力越大, CO₂的解吸速度越快, 煤中 CO₂ 质量减少到最小值所耗时间越少, 如图3所示, 扩散系数模型可以对该现象做出合理的解释, 详见后文。

本文使用两种方法获得 m_1 : (1) 对 CO₂解吸量为

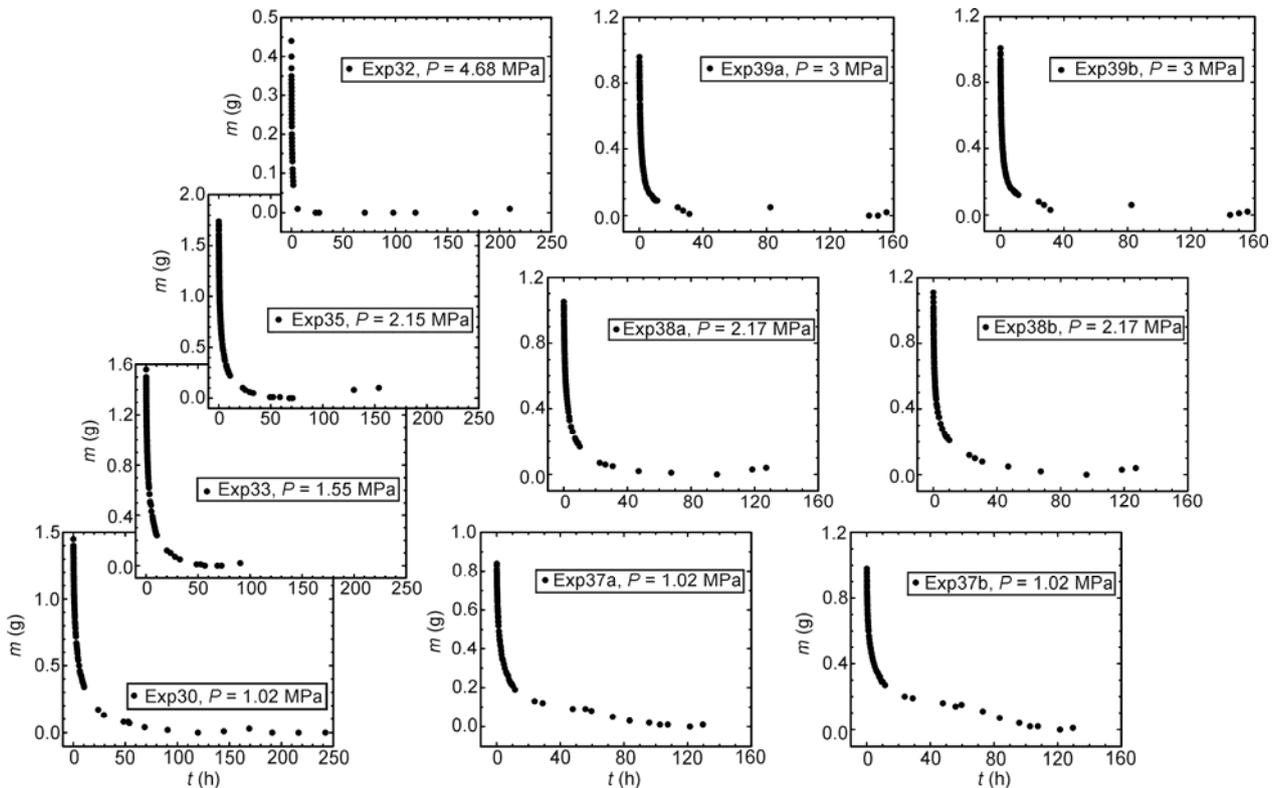


图3 三种煤样中 CO₂ 解吸曲线
煤中 CO₂ 剩余质量与时间的关系

0~50%范围内的数据拟合 $m(t)$ vs $t^{0.5}$ 的二次多项式曲线, $t^{0.5}=0$ 时的 y 轴截距即为 m_1 , 结果见表 2 中 m_1 (方法(1))一栏. (2) 如图 4 所示, 对 CO_2 解吸量 0~90%范围内的数据拟合 $m(t)$ vs $t^{0.5}$ 的四次多项式曲线, $t^{0.5}=0$ 时的 y 轴截距即为 m_1 , 同样数据范围拟合三次多项式曲线获得的 m_1 与四次多项式拟合获得的 m_1 的差为误差值, 结果见表 2 中 m_1 (方法(2))一栏. 结果显示, 方法(1)和(2)获得的结果相差很小(都在 0.03 g 以内), 因此两种方法都是可行的, 本文对 CO_2 的最大吸附量计算以方法(2)的结果为准.

3 讨论

3.1 吸附机理及吸附等温线

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)^[51]1972 年提出 I 型~VI 型 6 种吸附等温线来描述不同性质和不同过程的物理吸附模型^[52], 运用广泛. 目前已经建立了诸多描述等温吸附的理论模型和数学表达式, 如 Langmuir 单分子层吸附模型、BET 多分子层吸附模型、Polyanyi 吸附势理论 (Dubinin-Astakhov 方程)、微孔填充理论、Freundlich

表 2 煤球中 CO_2 解吸实验数据以及 m_1 值和吸附量 V 的计算结果^{a)}

煤样	实验号	煤球数	半径(mm)	M_0 (g)	P (MPa)	M_∞ (g)	m_1 (方法(1)) (g)	m_1 (方法(2)) (g)	V (cm ³ /g)
大淑村	Exp30	4	12.22	47.51	1.02	47.62	1.64	1.66±0.03	17.67
	Exp32	1	11.92	10.52*	4.68	10.55	0.65	0.69±0.04	33.18
	Exp33	4	12.22	47.62	1.55	47.65	1.91	1.93±0.04	20.50
	Exp35	4	12.22	47.59	2.15	47.62	2.17	2.17±0.08	23.06
梧桐庄	Exp37a	3	12.56	34.93	1.02	34.88	0.98	0.99±0.03	14.34
	Exp38a	3	12.67	33.64	2.17	33.61	1.21	1.23±0.01	18.49
	Exp39a	3	12.56	34.89	3	34.9	1.41	1.36±0.07	19.72
晋华宫	Exp37b	3	12.72	34.22	1.02	34.04	1.18	1.2±0.05	17.74
	Exp38b	3	12.45	32.8	2.17	32.63	1.36	1.38±0.06	21.28
	Exp39b	3	12.72	34.04	3	34.01	1.51	1.50±0.11	22.28

a) 在 $P=4.68$ MPa 爆破实验后, 有 0.13 g 质量的碎块从煤球脱落, 表中的数据已从初始质量中减去了 0.13 g. 其中, Exp30, Exp33 和 Exp35, Exp37a 和 Exp39a, Exp37b 和 Exp39b 分别使用的同一组煤球, 其吸附量的不同缘于试验压力的不同. M_0 为煤球在充入 CO_2 加压前的初始质量; P 为实验压力, m_1 为瞬间爆破时吸附 CO_2 的总质量, m_1 不能直接称量得到, 而需要估算得到, M_∞ 为解吸过程进行很长一段时间之后的煤球最小质量

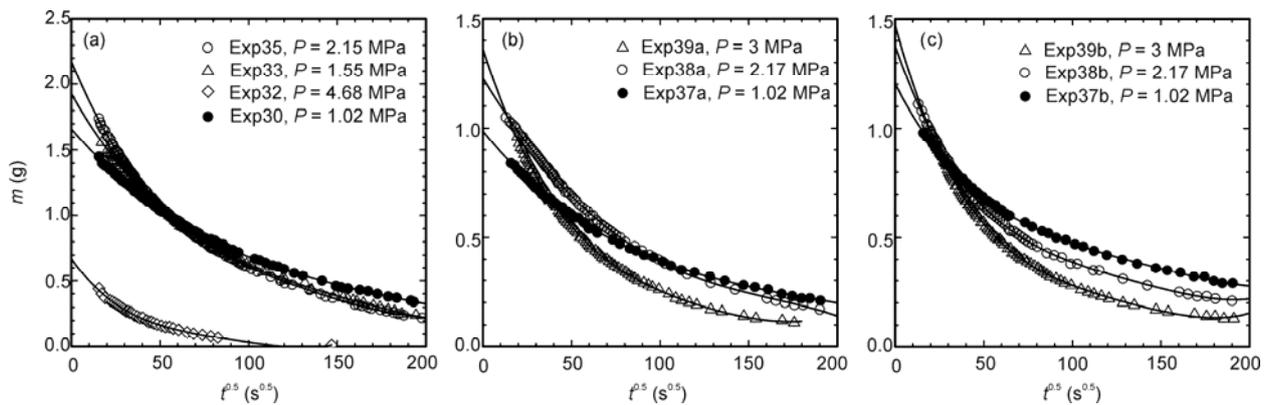


图 4 根据煤球中 CO_2 剩余质量与时间平方根的关系 $m(t)$ vs $t^{1/2}$ 获得 m_1 (通过四次多项式曲线)
 (a) 大淑村; (b) 梧桐庄; (c) 晋华宫. 为了计算需要, $t^{0.5}>200$ 的数据没有展示出来

方程等^[7]. 而煤作为典型的多孔介质, 其吸附模型仍存在争议^[53,54].

不同压力下 CO₂ 在煤样中的最大吸附量 V 为 m_1 质量的 CO₂ 对应标准状态下的体积与煤球初始质量 M_0 的比值(cm³/g), 结果见表 2. 图 5 是 V 与实验压力 P 的关系图, 即吸附等温线.

图 5 显示三种煤样对 CO₂ 的吸附等温线, 都满足 Langmuir 吸附等温线模型, V 与 P 的关系方程为非标准的双曲线类型. 在一定压力范围内($P < 7.39$ MPa), CO₂ 在煤中的吸附量随压力的增加而增加, 并且增加速度变缓, 到一定压力后趋于饱和. CO₂ 在煤孔隙中的吸附为单分子层吸附, 吸附等温线符合微孔固体介质的 I 型吸附等温线, 和前人的部分研究结果^[39]相同.

I 型吸附等温线(Langmuir 模型)是通过气体动力学理论获得的, 以气体在固体表面的吸附速率和解吸速率之间的动态平衡为基础^[55]. Langmuir 吸附等温线方程为

$$\frac{V}{V_L} = \frac{bP}{1+bP} \quad \text{或者} \quad \frac{V}{V_L} = \frac{P}{P+P_L}, \quad (1)$$

式中, V 为平衡压力 P 下的吸附量(cm³/g 或 m³/t), V_L 和 P_L 分别是 Langmuir 体积和 Langmuir 压力, b 为压力常数, 是温度 T 的函数.

Langmuir 模型基于四条基本假定: ① 单分子层吸附; ② 固体表面均为等效的, 吸附热是常数, 不随覆盖程度的增加而改变; ③ 被吸附在固体表面的气体之间没有相互作用力; ④ 被吸附的气体分子停留在某一个地方, 一定的表面空间只能提供给一个气体分子吸附, 吸附是一个动态平衡.

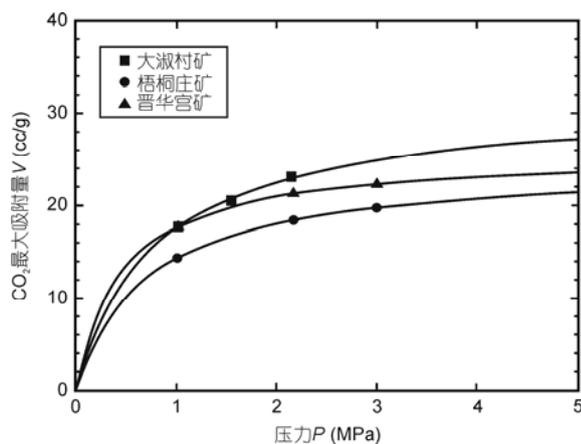


图 5 三种煤样的吸附等温线图
Exp32 的实验结果偏离拟合曲线较多, 所以剔除

由图 5 的曲线还可以得到大淑村、晋华宫、梧桐庄三种煤样的 Langmuir 吸附等温线方程分别为

$$\frac{V}{31.72} = \frac{P}{P+0.82} \quad (1 \text{ MPa} < P < 4.7 \text{ MPa}), R^2 = 0.99976; \quad (2)$$

$$\frac{V}{25.73} = \frac{P}{P+0.46} \quad (1 \text{ MPa} < P < 3 \text{ MPa}), R^2 = 0.99999; \quad (3)$$

$$\frac{V}{24.54} = \frac{P}{P+0.72} \quad (1 \text{ MPa} < P < 3 \text{ MPa}), R^2 = 0.99995. \quad (4)$$

CO₂ 气体在三种煤中的 Langmuir 体积和 Langmuir 压力结果见表 3, 与部分文献的研究结果^[27]大致相同.

表 3 CO₂ 在三种实验煤样中的 V_L 和 P_L 结果

煤样	大淑村矿 [~]	晋华宫矿 [~]	梧桐庄矿 [~]
V_L (cm ³ /g)	31.72	25.73	24.74
P_L (MPa)	0.82	0.46	0.72

理论上讲, Langmuir 单分子层吸附模型不能严格适用于煤-CO₂ 吸附体系. 对煤层来说, 由于其多样性及复杂性, 假定②不符合实际, 而假定①在压力较高时不符. 前人研究证实, 当煤样处于过高压力 ($P > 8 \sim 10$ MPa), CO₂ 的吸附等温线方程不再符合双曲线类型, 吸附量有所降低, 甚至降低 50%左右^[56], 可能与高压下煤的孔隙结构发生变化有关. 高压下吸附模型的变化原因可能为: ① 高压气体处于超临界状态时^[56], 其物理性质会发生变化, 尤其是密度; ② 毛细凝聚与吸收, 相对压力较高时, CO₂ 容易发生气体凝聚现象, 大量凝聚气占据煤的游离空间造成吸附量降低的假象^[13]; ③ 高压引起多分子层吸附, 进而不再满足 Langmuir 单分子层吸附模型. 本文的实验压力并没有达到这么高, 没有进行过高压下的吸附实验的研究, 具体原因尚不清楚.

而 Dutta 等^[53]实验研究美国伊利诺斯州的煤样 (实验使用的是粉碎的煤粉), 结果显示 CO₂ 在煤样中的吸附过程同时满足 Langmuir 方程和 D-A(Dubinin-Astakhov)吸附方程, 并且更符合于 D-A 吸附方程.

3.2 扩散系数模型

研究 CO₂ 在煤中的扩散性质, 扩散系数 D 是一个重要的参数指标, 扩散系数是解决任何一个扩散

问题的充分条件, 因此应用很广泛. 扩散的快慢用吸附或解吸速率表示, 与气体的物理性质和煤的扩散能力有关, 扩散系数的大小即代表气体在煤中的扩散能力. 获得扩散系数最简单的方法是进行可以通过解析解描述的扩散实验, 相应的扩散系数可以通过拟合(或比较)实验结果得到. 不同的扩散问题有不同的实验方法, 通常的方法包括扩散偶方法、薄源法、解吸或吸附法、晶体溶解法^[45].

为了获得CO₂在煤体中的扩散系数D, 本文运用的是解吸法中的批量方法, 即使用多个形状和大小相似的颗粒(为了让计算模型简单化, 本文使用的是固体实心煤球), 分析扩散实验后颗粒总质量的减少. 煤中气体的扩散分为解吸扩散和吸附扩散, 而且这两个过程并不是可逆的. 一般说来, 解吸实验和吸附实验获得的扩散系数将会不同, 因此有必要区分这两个过程: 吸附试验过程称为进扩散; 解吸实验过程称为出扩散. 本文所获得的扩散系数均为出扩散系数. 对实体煤样而言, 由于渗流系数远大于扩散系数, 渗流时间相比扩散时间往往可以忽略不计, 扩散流动主导着气体在煤样中的运移过程. 因此, 本文假定CO₂解吸过程所耗时间均为扩散流动的影响.

气体从微孔扩散至大孔和裂隙系统是多种扩散机制的结果, 由于煤的各向异性, 气体在煤中的扩散机制很复杂, 煤中孔隙的孔径大小直接关系到气体的扩散机制和扩散系数的大小. 最常用的模型是Ruckenstein等^[57]建立的二元扩散模型, 即大孔扩散主导和微孔扩散主导, Clarkson等^[58]和Shi等^[59]对其进行了修正和改进.

具体剖析孔隙孔径(d)与气体分子平均自由程(λ)的关系, 孔径从大到小的孔隙中可以存在的扩散模式分别为: ① 孔隙扩散, 或称分子扩散, d>λ, 分子

碰撞主要发生在气体分子之间; ② 过渡扩散, d和λ相当, 气体分子间碰撞和气体分子与煤孔隙壁碰撞同样重要; ③ Knudsen 扩散, d<λ, 气体分子与煤孔隙壁碰撞占主导; ④ 表面扩散和形态扩散, 孔径特别小, d远小于λ, 游离的气体分子无法进入孔隙. 在上述模式中, 单一机制下的扩散系数依次减小^[34,60]. 因此, 在实际研究中, 根据煤孔隙结构的发育程度, 可以判定主导的扩散模式或扩散模式组合以及决定扩散系数大小的主导因素^[43,61].

定义F=(m₁-m_t)/m₁为t时间内CO₂解吸的质量百分数(m₁为瞬间爆破降压时煤体吸附CO₂的总质量; m_t为降压t时间后煤球中CO₂的剩余质量). 根据批量法, 如果D为常数, 则F与t^{1/2}的理论关系^[45]为

$$F = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D}}{a} \sqrt{t} - 3 \frac{D}{a^2} t. \quad (5)$$

如果D随时间t变化, 则F与t^{1/2}的理论关系为

$$F = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\int_0^t D dt'}}{a} - 3 \frac{\int_0^t D dt'}{a^2}. \quad (6)$$

以上两式中的F应属于0~90%的范围(该范围内F的相对误差为0.1%^[45]), 半径为a的三维球体扩散模型和扩散系数推导见文献[45]. 限于篇幅, 这里就不一一描述了. 为了求得D值, 本文先通过下式拟合F(0%~50%) vs t^{1/2}数据:

$$F = c_1 t^{1/2} - c_2 t. \quad (7)$$

(7)式与y轴的截距为0, c₁和c₂应满足(5)式中的关系(c₁对应一次项系数, c₂对应二次项系数). 如果D为常数, 通过c₁和c₂计算得到的D值应该相等, 拟合(7)式结果如表4所示, 每组实验中的c₁和c₂计算得到的D值并不相等. 因此, CO₂在煤体中的扩散系数D并不是常数.

表4 实验数据拟合(7)式计算得到的c₁和c₂以及计算(11)式曲线获得的D值范围

煤样来源	实验号	c ₁	c ₂	D (mm ² /s)
大淑村	Exp30	0.00909	3.37×10 ⁻⁵	0.0003~0.001
	Exp32	0.0298	3.40×10 ⁻⁴	0.002~0.008
	Exp33	0.0118	5.72×10 ⁻⁵	0.0005~0.001
	Exp35	0.0144	8.75×10 ⁻⁵	0.0005~0.002
梧桐庄	Exp37a	0.01001	4.32×10 ⁻⁵	0.0002~0.001
	Exp38a	0.0107	3.95×10 ⁻⁵	0.0005~0.002
	Exp39a	0.0181	1.33×10 ⁻⁴	0.0005~0.004
晋华宫	Exp37b	0.0123	7.21×10 ⁻⁵	0.0002~0.002
	Exp38b	0.0164	1.16×10 ⁻⁴	0.0002~0.003
	Exp39b	0.0199	1.51×10 ⁻⁴	0.0003~0.004

根据以上分析得到, D 会随时间 t 变化, 下面计算 t 时刻 CO₂ 的瞬时扩散系数 D 值(Zhang Youxue, 私人交流). (6)式中假设:

$$x = \sqrt{\int_0^t D dt'} / a. \quad (8)$$

因而(6)式可以简化为一个 x 的二次方程:

$$3x^2 - (6/\sqrt{\pi})x + F = 0. \quad (9)$$

解方程等到 x 为

$$x = \frac{\sqrt{\int_0^t D dt'}}{a} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} - \frac{\sqrt{\frac{36}{\pi} - 12F}}{6} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} - \sqrt{\frac{1}{\pi} - \frac{F}{3}}. \quad (10)$$

(8)式中假设 $y = a^2x^2$, 在给定的 t 时刻, CO₂ 解吸的瞬时扩散系数 D 值为

$$D = \frac{dy}{dt} = \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dF} \frac{dF}{dt}. \quad (11)$$

为了在(11)式的微分计算中平滑数据, 拟合 0~90%的 F vs $t^{1/2}$ 四次多项式曲线(见图 6), 得到实验时间 t 时刻的 F 计算值, 计算过程中使用 F 计算值, 而

不用直接测量值.

通过这种方法, 将(10)式的结果和图 6 拟合的曲线的函数关系式代入(11)式, 可以得到每组实验条件下 t 时刻的 CO₂ 瞬时扩散系数 D 值, D 值范围见表 4 最后一栏和图 7 所示.

以上结果显示, 对于同一种煤样, CO₂ 的质量分数相同而实验压力不同的情况下, 瞬时扩散系数 D 值随实验压力的增高而增大. 煤样所处初始压力越高, CO₂ 吸附量越大, 在同一 CO₂ 质量分数下, 解吸过程中的 CO₂ 浓度梯度越大, 因此扩散系数 D 值越大, 这个结果很好地解释了实验现象 3. 而对同一组实验, CO₂ 解吸过程中, D 值随煤样中 CO₂ 的质量分数降低而连续减小. 以往对煤的扩散系数的认识只基于理论和少量的实验计算, 并认为煤的扩散系数是常数, 目前还没有发表过相关的文章对煤的扩散系数进行建模, 而本文提出了新的扩散系数模型.

D 值随 CO₂ 的质量分数变化解释如下: 解吸收缩引起固体煤基质的体积应变^[46,47], 这种收缩效应导致煤基质孔隙的孔径变小, 与实验现象 1 的解释类似.

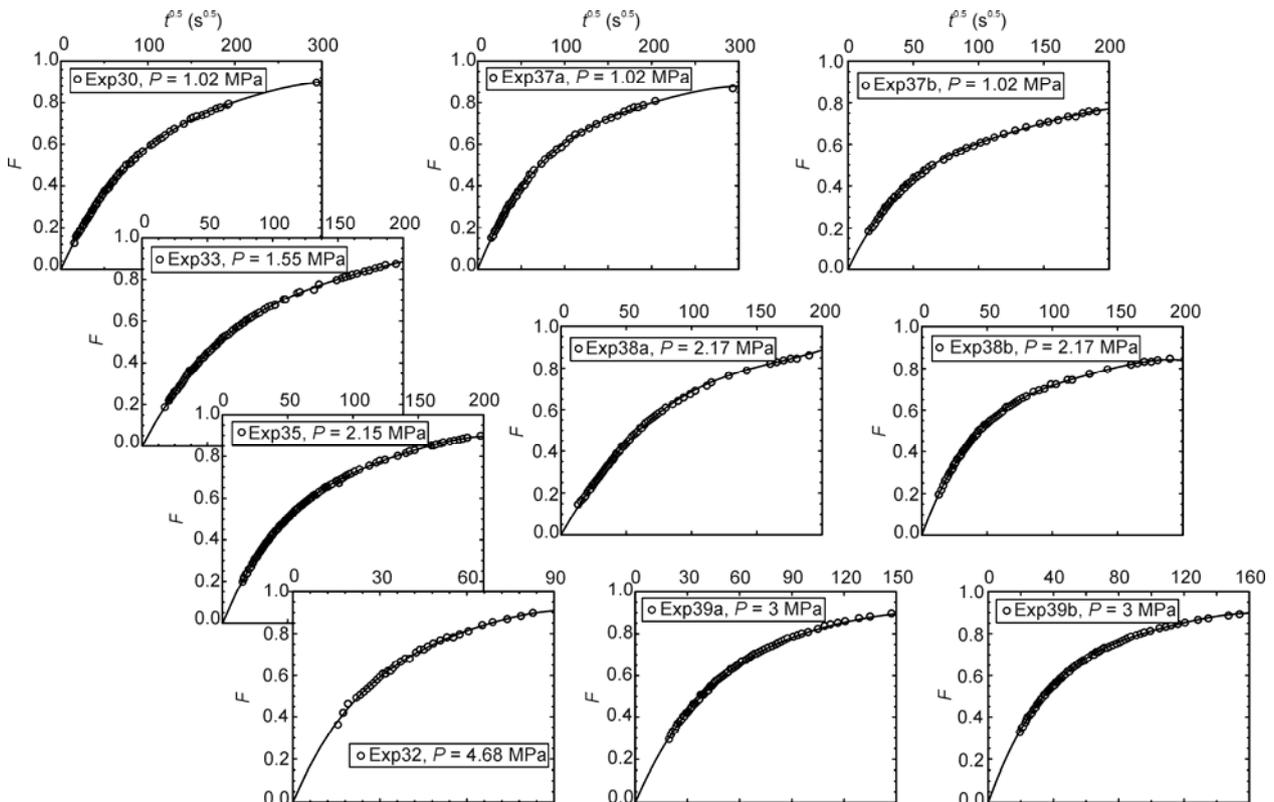


图 6 大淑村、梧桐庄和晋华宫三种煤样的 $F(0\sim 90\%)$ vs $t^{0.5}$ 拟合四次多项式曲线结果

CO₂ 解吸早期, 煤基质中孔隙的孔径大, 孔隙扩散和过渡扩散可能是主导扩散流动的扩散机制因而扩散系数更大; 随着 CO₂ 的质量分数降低, 煤基质中孔隙普遍变小, 孔隙扩散受到限制, Knudsen 扩散和表面扩散可能成为主要扩散机制, 因此扩散系数变小. 简单地将二元扩散模型^[57]运用于本文的研究, CO₂ 解吸的过程实际上是大孔扩散为主(早期)转变成微孔扩散为主(晚期)的过程, 扩散系数的最大值和最小值相差约 2 个数量级(由于实验因素, 缺少解吸初期几秒内的数据), 如图 7 所示, 与前人研究结果一致^[58]. 当煤样中 CO₂ 的质量分数很低时, CO₂ 的扩散系数降低到本底水平(background level).

研究扩散系数与 CO₂ 质量分数的关系还发现, 在 CO₂ 质量分数大于一定值的范围内(一般>1%), 扩散系数 D 与 CO₂ 的质量分数成良好的线性关系, 如图 8 所示, 线性关系式见表 5, 从图表中可以看出, 对于大淑村煤和晋华宫煤而言, 实验压力 P 越大, 线性关系的斜率越大. 而梧桐庄煤样的实验中, Exp38a

与 Exp37a 相比, 实验压力更大, 线性关系式的斜率反而越小, 但由于两次实验的实验样品不一样, 因此没有可比性. Harpalani 等^[46]研究表明, CO₂ 解吸过程中煤基质发生的容积应变与煤中吸附气体的质量分数成正比. 本文猜测: 在 CO₂ 解吸过程中, 煤孔隙结构的变化与吸附的 CO₂ 质量分数存在某种相关性. 由于解吸初期缺失了部分数据, 对于该线性关系, 具体原因尚不清楚, 需要更多的研究.

而对于 CO₂ 质量分数小于 1%的数据, 线性关系并不明显或不存在线性关系, 甚至扩散系数随 CO₂ 的质量分数减小而增加(Exp33 和 Exp38a). 这与前文的实验现象 2 的解释相同, 空气中其他易被煤体吸附的气体组分(如 H₂O 等, 水分和 CO₂ 气体在煤体表面竞争吸附位^[48])扩散进入煤基质, 并主要影响煤基质的质量. 另外, 解吸后期, CO₂ 在煤球中含量很小, 测量误差也会影响到数据的精度.

由于解吸法中批量方法的系统误差, 要切成完全一致和完美形状的煤球是不可能的, 而且煤球中

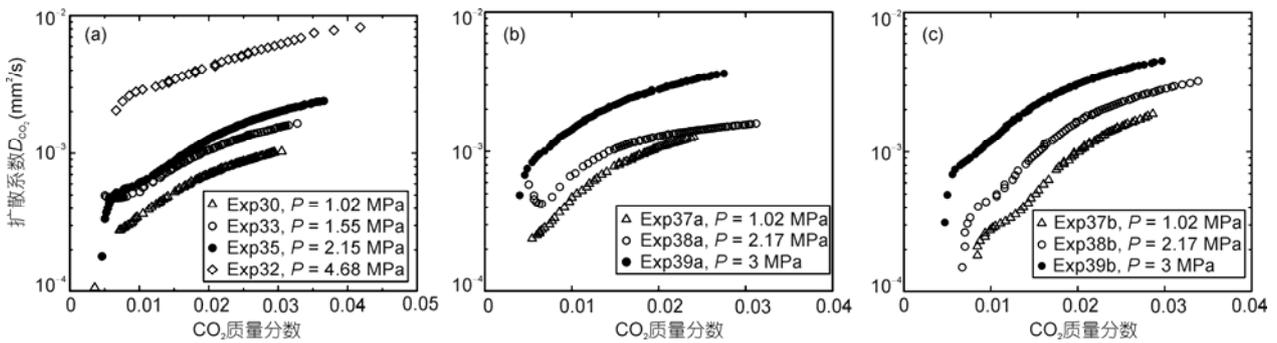


图 7 CO₂ 在三种煤样中的扩散系数 D 值范围(对数坐标)

横坐标为解吸扩散过程中剩余 CO₂ 在煤球中的质量分数. (a) 大淑村矿; (b) 梧桐庄矿; (c) 晋华宫矿

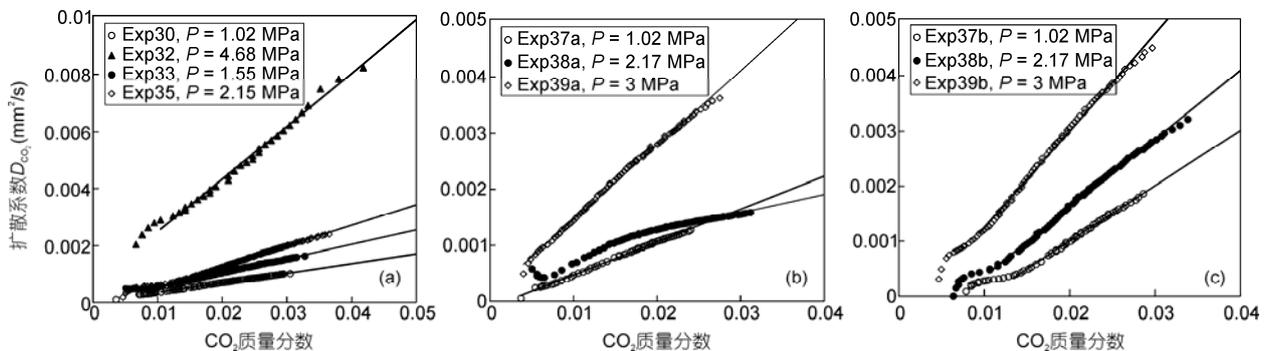


图 8 CO₂ 在三种煤样中的扩散系数 D 值与 CO₂ 质量百分数(>1%)的线性关系

横坐标为解吸扩散过程中剩余 CO₂ 在煤球中的质量分数. (a) 大淑村矿; (b) 梧桐庄矿; (c) 晋华宫矿

表 5 扩散系数 D 值与 CO₂ 的质量分数的线性关系式及相关系数

煤样	实验号	P (MPa)	D vs C ($C > 1\%$)	R^2
大淑村	Exp30	1.02	$D = 0.0339C + 0.0002$	0.9979
	Exp32	4.68	$D = 0.1845C + 0.0006$	0.9926
	Exp33	1.55	$D = 0.0501C + 0.0004$	0.9981
	Exp35	2.15	$D = 0.0724C - 0.0002$	0.9981
梧桐庄	Exp37a	1.02	$D = 0.0571C - 0.0009$	0.9961
	Exp38a	2.17	$D = 0.0377C + 0.0005$	0.9523
	Exp39a	3	$D = 0.1271C + 0.0002$	0.9962
晋华宫	Exp37b	1.02	$D = 0.0926C - 0.0008$	0.9876
	Exp38b	2.17	$D = 0.124C - 0.0009$	0.9969
	Exp39b	3	$D = 0.1742C - 0.0005$	0.9956

存在一定的裂隙, 实验获得的扩散系数值可能略大于理论的扩散系数值. 在实验压力范围内, 大淑村矿、梧桐庄矿和晋华宫矿三种煤样的 CO₂ 扩散系数总范围分别为 $3 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3}$, $2 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3}$ 和 $2 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$. 略大于其他文献的研究结果(澳大利亚悉尼盆地 15 个煤样的扩散系数 D 值范围为 $1.2 \times 10^{-4} \sim 1.02 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ ^[38]). 在 CO₂ 分压不高的状态下, 三种煤样的 CO₂ 扩散系数(本底水平)均约为 $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$, 与文献中结果相当^[38,58].

3.3 吸附作用和扩散过程的影响因素

煤对气体的吸附能力要受到温度、压力、湿度、灰分、煤级、显微组分等因素的影响, 这些因素同时会影响到气体在煤体中的运移流动特征, 进而影响扩散系数 D 值的大小. 对于煤-CO₂ 气体系统而言, 影响吸附作用和扩散过程的主要因素可以归结为两类: 煤的性质和煤层的温度压力环境.

煤对气体的物理吸附过程为放热过程, 升温会降低煤对气体的吸附能力, Kronimus 等^[6]研究推测, 同一压力下, 温度对气体吸附量的影响成线性关系. 而压力对气体吸附量的影响相反, CO₂ 吸附等温线满足 Langmuir 吸附模型, 而过高压力并不满足该关系^[13,60]. 温度越高, 气体分子的活动性越强, 因而扩散系数越大^[41]; 而压力的作用则相反, 煤体所处压力越大, 扩散系数越小^[60].

煤孔隙发育特征直接关系到气体在煤中的吸附能力和扩散能力. 煤的微孔隙越发育, 吸附能力越强. 根据常用的二元扩散模型^[57,58,59], 不同孔径大小的孔隙类型决定 CO₂ 的扩散机制类型, 大孔隙中 CO₂ 的扩散系数明显大于微孔隙中的扩散系数^[62], 因而微孔隙中的气体扩散将主导了整个煤体中的扩散速率^[59].

煤岩显微组分含量的差异, 影响 CO₂ 的吸附能力和扩散能力. 对绝大多数煤样而言, 与煤体吸附 CH₄ 类似, 镜质组分含量越高, 煤对 CO₂ 吸附能力有变大的趋势, 如图 9(a)图所示, 与前人的研究结果相似^[63]. 同时验证了镜质组分与其它组分相比, 微孔隙发育, 具有更大的微孔表面积, 能吸附更多的 CO₂ 气体^[61], 而惰质组大孔较多, 内表面积减小, 吸附能力降低. 另外, 煤中矿物质的含量也能影响到煤对 CO₂ 的吸附能力和扩散系数^[64]. 由于本文推断扩散过程可能伴随着煤孔隙结构的变化, 并没有发现扩散系数与显微组分含量的明显关系.

煤体煤化程度的不同也影响其吸附能力, 本文的研究结果对比前人的研究, 如图 9(b). 本文推断中等煤级的煤吸附能力最小, 与部分文献研究结果^[25,63]相当, 由于数据点太少, 需要更多的样品研究得以证实. 从煤化学的角度可以解释为: 在煤化过程中, 低煤级的煤随着变质程度的加深, 煤结构中的脂肪类低分子化合物(促进吸附)急剧减少, 含氧官能团(抑制吸附)数量相对较大, 而芳香环缩合度增幅却不明显, 综合起来这个阶段限制了煤对 CO₂ 的吸附能力; 到一定的变质程度, 吸附能力达到最小; 之后煤化程度继续增加, 煤结构主要表现为芳香环缩合度的增大(促进吸附), 其他含氧官能团和脂肪侧链在结构含量已经很少, 煤对气体的吸附能力主要受控于芳香环缩合度, 这个阶段表现在宏观实验上就是随着煤级的增加, 煤的吸附能力逐渐提高^[16]. 通过三种煤样的对比发现, 在解吸扩散过程中, 低煤级的煤样扩散系数减小得有更快的趋势(见表 5 中 D vs C 关系式的斜率), 本文实验样品有限, 要弄清其确切的变化关系, 还需要更多的研究得以证实.

本文实验的煤样均为干燥煤, 而在自然界煤层

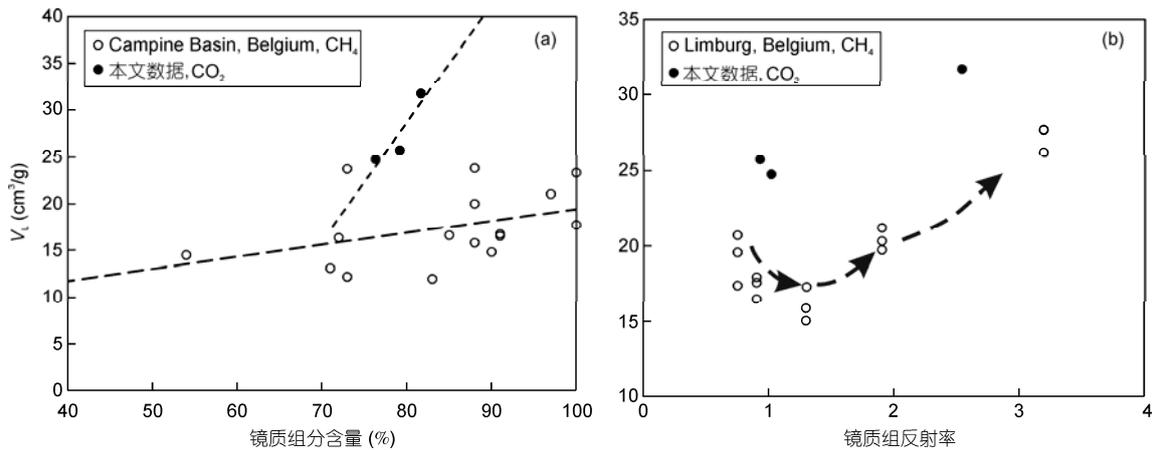


图9 Langmuir 体积 V_L (吸附能力) 与煤的镜质组含量、煤化程度的变化关系

虚线表示变化趋势线, 两图中的空心圆圈数据来自 Hildenbrand 等^[63]

中, 水分占了很大的比例, 也会强烈影响其吸附能力和扩散过程. 前人研究表明, 自然煤对 CO_2 的吸收量明显少于干煤(真空 75°C 条件下)^[65]. 在气体吸附过程中, 水分和 CO_2 气体在煤孔隙表面竞争吸附位, 水分含量越高, 煤对 CO_2 的吸附能力越小. 一般来说, 吸附量随着煤样中水分含量的增加连续减少直到一定的临界含量, 水分的含量高于临界含量时, 吸附量为一个常数^[48,63]. 桑树勋等^[20]研究得到干煤样、注水煤样和平衡水煤样对甲烷的吸附性不同, 源于煤体润湿性的差异^[15,25]. 水是很好的溶胀剂^[66], 同时在煤孔隙表面形成多分子层吸附^[67], 降低煤孔隙的有效孔径, 进而使得 CO_2 的扩散系数变小^[41,58,68,69]. 该因素也是本实验继续研究的重点.

气体吸附-解吸的过程会影响煤体的内部结构, 也可能影响到煤对 CO_2 的吸附能力和扩散系数. Busch 等^[40]重复对同一块煤样进行 CO_2 吸附实验, 发现煤的吸附能力有微小的增加.

3.4 应用

目前预防煤与瓦斯突出事故常用的方法是定期抽放瓦斯或往煤层中注水^[70]. 这两种方法其实重点考虑的是煤层的吸附扩散性质. Guan 等^[44]已经对煤与瓦斯突出机理做了详细的实验研究, 并将煤与瓦斯突出机理归为“气体驱动爆发式喷发”的一种. 本文研究 CO_2 在煤体中的吸附和扩散性质可以为研究煤与瓦斯突出机理提供很大的帮助, 同时为估算高压环境中煤层气体达到平衡的时间提供重要数据.

目前已有不少关于煤层封存温室气体的实例, 欧盟的 RECOPL 计划, 已经将 760 吨 CO_2 气体注入波兰 Silesian 盆地的煤层中^[5]; 1996 年起, 美国 San Juan 盆地 Fruitland 煤层中已经注入了 10^5 吨 CO_2 气体^[71]. Kronimus 等^[6]通过研究实际煤层的温压条件, 估算在德国 Munster 盆地的 37.5 Gt 煤中, 能封存大约 1.6×10^8 吨 CO_2 气体. 通过本次研究证实, 煤可以吸附大量的 CO_2 气体, 利用吸附等温线, 结合煤矿的地质背景和煤层的各种基本性质, 可以评估不可开采煤层的封存 CO_2 的能力. 系统地评估不可开采煤层所处状态下的 CO_2 扩散系数, 能帮助评价 CO_2 封存在经济上和技术上的可行性. 本文有关扩散系数的实验研究, 为实际开展煤层封存 CO_2 的工作提供了一个新的思路.

在实际 CO_2 驱赶煤层甲烷的过程中, 与 CO_2 的封存类似, 两种气体的运移性质直接关系到煤层气的开发成本. 煤中 CH_4 和 CO_2 扩散系数模型, 结合工业技术方面的研究, 能为评估煤层甲烷生产速率提供帮助, 从而降低开发成本. 1995 年美国 San Juan 盆地“Allison Unit CO_2 -ECBM Pilot”计划全球首次现场试验成功^[72].

4 结论

(1) 在一定的压力范围内, 煤对 CO_2 气体的吸附过程满足 Langmuir 单分子层吸附模型, 吸附等温线方程为非标准的双曲线类型. 大淑村、晋华宫、梧桐庄

三种煤样的 Langmuir 体积 V_L 和 Langmuir 压力 P_L 分别为 31.72, 25.73 和 24.74 cm³/g, 0.82, 0.46 和 0.72 MPa.

(2) 同一温度压力条件下, 煤体显微组分中镜质组分含量增多, 煤体的 CO₂ 吸附能力呈增大趋势; 中等煤级煤样的 Langmuir 体积最小.

(3) 研究新发现, 煤中 CO₂ 的扩散系数 D 并不是一个常数, 而随煤中 CO₂ 气体的质量分数降低而减小, 与煤体中孔隙的孔径变化有关, 解吸扩散(出扩

散)过程中的扩散机制发生变化, 由大孔扩散主导变成微孔扩散主导. 扩散系数 D 的范围为 10^{-4} ~ 10^{-2} mm²/s 的数量级, 大淑村煤、梧桐庄煤、晋华宫煤中 CO₂ 扩散系数 D 值的总范围依次为 3×10^{-4} ~ 8×10^{-3} , 2×10^{-4} ~ 4×10^{-3} 和 2×10^{-4} ~ 4×10^{-3} mm²/s, 与其他的文献结果相当. 在 CO₂ 质量分数大于一定值的范围内(一般>1%), 扩散系数 D 与 CO₂ 的质量分数成良好的线性关系.

致谢 实验完成和结果分析过程中得到了美国密歇根大学地质系 Zhang Youxue 教授的指导, 论文完成和修改过程中得到了王皓越的帮助, 匿名审稿专家对本文的修改和完善提供了建设性意见, 在此一并致谢.

参考文献

- 1 Bodziony J, Lama R D. Sudden outbursts of gas and coal in underground coal mines. Australian Coal Association Research Program Report C4034, 1996. 677
- 2 周世宁, 林柏泉. 煤层瓦斯赋存和流动理论. 北京: 煤炭工业出版社, 1997
- 3 Gunter W D, Wong S, Cheel D B, et al. Large CO₂ sinks: Their role in the mitigation of greenhouse gases from an international, national (Canadian) and provincial (Alberta) perspective. Appl Energ, 1998, 61: 209-227
- 4 Gentzis T. Subsurface sequestration of carbon dioxide—An overview from an Alberta (Canada) perspective. Int J Coal Geol, 2000, 43: 287-305
- 5 van Bergen F, Pagnier H, Krzystalik P. Field experiments of enhanced coalbed methane-CO₂ in the upper Silesian basin of Poland. Environ Geosci, 2006, 13: 201-224
- 6 Kronimus A, Busch A, Alles S, et al. A preliminary evaluation of the CO₂ storage potential in unminable coal seams of the Munster Cretaceous Basin, Germany. Int J Greenh Gas Con, 2008, 2: 329-341
- 7 White C M, Smith D H, Jones K L, et al. Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery—A review. Energ Fuel, 2005, 19: 659-724
- 8 王恩元, 何学秋, 林海燕. 瓦斯气体在煤中的赋存形态. 煤炭工程师, 1996, 5: 12-16
- 9 张力, 何学秋, 王恩元, 等. 煤吸附特性的研究. 太原理工大学学报, 2001, 32: 449-451
- 10 张力, 郭勇义, 吴世跃. 块煤瓦斯吸附动力过程的实验研究. 煤矿安全, 2000, 9: 17-18
- 11 张力, 何学秋, 聂百胜. 煤吸附瓦斯过程的研究. 矿业安全与环保, 2000, 27: 1-2
- 12 谢建林, 郭勇义, 吴世跃. 常温下煤吸附甲烷的研究. 太原理工大学学报, 2004, 35: 562-564
- 13 桑树勋, 朱炎铭, 张井, 等. 煤吸附气体的固气作用机理(II)—煤吸附气体的物理过程与理论模型. 天然气工业, 2005, 25: 16-18
- 14 降文萍, 崔永君, 钟玲文, 等. 煤中水分对煤吸附甲烷影响机理的理论研究. 天然气地球科学, 2007, 18: 576-579
- 15 张时音, 桑树勋, 杨志刚. 液态水对煤吸附甲烷影响的机理分析. 中国矿业大学学报, 2009, 38: 707-712
- 16 降文萍. 煤阶对煤吸附能力影响的微观机理研究. 中国煤层气, 2009, 6: 19-22
- 17 傅雪海, 焦宗福, 秦勇, 等. 低煤级煤平衡水条件下的吸附实验. 辽宁工程技术大学学报: 自然科学学报, 2005, 24: 161-164
- 18 张晓东, 桑树勋, 秦勇, 等. 不同粒度的煤样等温吸附研究. 中国矿业大学学报, 2005, 34: 427-432
- 19 马京长, 王勃, 刘飞, 等. 高煤阶煤的吸附特征分析. 天然气技术, 2008, 2: 31-34
- 20 桑树勋, 朱炎铭, 张井, 等. 液态水影响煤吸附甲烷的实验研究: 以沁水盆地南部煤储层为例. 科学通报, 2005, 50(增刊 1): 70-75
- 21 张丽萍, 苏现波, 曾荣树. 煤体性质对煤吸附容量的控制作用探讨. 地质学报, 2006, 80: 910-915
- 22 苏现波, 林晓英, 赵孟军, 等. 储层条件下煤吸附甲烷能力预测. 天然气工业, 2006, 26: 34-36
- 23 谢振华, 陈绍杰. 水分及温度对煤吸附甲烷的影响. 北京科技大学学报, 2007, 29(增刊 2): 42-44
- 24 张小东, 张子戊. 煤吸附瓦斯机理研究的新进展. 中国矿业, 2008, 17: 70-72, 76
- 25 张时音, 桑树勋. 液态水影响不同煤级煤吸附甲烷的差异及其机理. 地质学报, 2008, 82: 1350-1354
- 26 张群, 崔永君, 钟玲文, 等. 煤吸附甲烷的温度-压力综合吸附模型. 煤炭学报, 2008, 33: 1272-1278
- 27 张天军, 许鸿杰, 李树刚, 等. 温度对煤吸附性能的影响. 煤炭学报, 2009, 34: 802-805

- 28 唐书恒, 汤达祯, 杨起. 二元气体等温吸附实验及其对煤层甲烷开发的意义. 中国地质大学学报——地球科学, 2004, 29: 219–223
- 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. 中国矿业大学学报, 2002, 31: 630–633
- 30 唐书恒, 杨起, 汤达祯. 二元混合气体等温吸附实验结果与扩展 Langmuir 方程预测值的比较. 地质科技情报, 2003, 22: 68–70
- 31 周世宁. 瓦斯在煤层中流动的机理. 煤炭学报, 1990, 15: 15–24
- 32 吴世跃. 煤层瓦斯扩散与渗流规律的初步探讨. 山西矿业学院学报, 1994, 12: 259–263
- 33 段三明, 聂百胜. 煤层瓦斯扩散——渗流规律的初步研究. 太原理工大学学报, 1998, 29: 413–416
- 34 聂百胜, 何学秋, 王恩元. 瓦斯气体在煤层中的扩散机理及模式. 中国安全科学学报, 2000, 10: 24–28
- 35 聂百胜, 郭勇义, 吴世跃, 等. 煤粒瓦斯扩散的理论模型及其解析解. 中国矿业大学学报, 2001, 30: 19–22
- 36 Nandi S P, Walker P L. Activated diffusion of methane in coal. Fuel, 1970, 49: 309–323
- 37 Harpalani S, Ouyang S. A new laboratory technique to estimate gas diffusion characteristics of coal. Int Coalbed Methane Symposium, May 3–7, 1999, Tuscaloosa, Alabama, 1999. 141–152
- 38 Saghafi A, Faiz M, Roberts D. CO₂ storage and gas diffusivity properties of coals from sydney basin, australia. Int J Coal Geol, 2007, 70: 240–254
- 39 Saghafi A, Pinetown K L, Grobler P G, et al. CO₂ storage potential of south african coals and gas entrapment enhancement due to igneous intrusions. Int J Coal Geol, 2008, 73: 74–87
- 40 Busch A, Gensterblum Y, Krooss B M. Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry argonne premium coals: Pure components and mixtures. Int J Coal Geol, 2003, 55: 205–224
- 41 Busch A, Gensterblum Y, Krooss B M, et al. Methane and carbon dioxide adsorption-diffusion experiments on coal: Upscaling and modeling. Int J Coal Geol, 2004, 60: 151–168
- 42 Mazumder S, Van Hemert P, Busch A, et al. Flue gas and pure CO₂ sorption properties of coal: A comparative study. Int J Coal Geol, 2006, 67: 267–279
- 43 Siemons N, Busch A. Measurement and interpretation of supercritical CO₂ sorption on various coals. Int J Coal Geol, 2007, 69: 229–242
- 44 Guan P, Wang H Y, Zhang Y X. Mechanism of instantaneous coal outbursts. Geology, 2009, 37: 915–918
- 45 Zhang Y X. Geochemical Kinetics. Boston: Princeton University Press, 2008. 224–227, 284–298, 418–434
- 46 Harpalani S, Chen G L. Estimation of changes in fracture porosity of coal with gas emission. Fuel, 1995, 74: 1491–1498
- 47 Harpalani S, Chen G. Influence of gas production induced volumetric strain on permeability of coal. Geotech Geol Eng, 1997, 15: 303–325
- 48 van Bergen F, Spiers C, Floor G, et al. Strain development in unconfined coals exposed to CO₂, CH₄ and Ar: Effect of moisture. Int J Coal Geol, 2009, 77: 43–53
- 49 Majewska Z, Ceglarska-Stefanska G, Majewski S, et al. Binary gas sorption/desorption experiments on a bituminous coal: Simultaneous measurements on sorption kinetics, volumetric strain and acoustic emission. Int J Coal Geol, 2009, 77: 90–102
- 50 Larsen J W. The effects of dissolved CO₂ on coal structure and properties. Int J Coal Geol, 2004, 57: 63–70
- 51 McGlashan M L. Manual of Symbols and Terminology for Physico Chemical Quantities and Units. London: Butterworth, 1972
- 52 Everett D H. UPAC manual of symbols and terminology. Pure Appl Chem, 1972, 31: 578
- 53 Dutta P, Harpalani S, Prusty B. Modeling of CO₂ sorption on coal. Fuel, 2008, 87: 2023–2036
- 54 Harpalani S, Prusty B, Dutta P. Methane/CO₂ sorption modeling for coalbed methane production and CO₂ sequestration. Energy Fuels, 2006, 20: 1591–1599
- 55 Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc, 1918, 40: 1361–1403
- 56 Siemons N, Busch A. Measurement and interpretation of supercritical CO₂ sorption on various coals. Int J Coal Geol, 2007, 69: 229–242
- 57 Ruckenstein E, Vaidyanathan A S, Youngquist G R. Sorption by solids with bidisperse pore structures. Chem Eng Sci, 1971, 26: 1305–1318
- 58 Clarkson C R, Bustin R M. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling. Fuel, 1999, 78: 1345–1362
- 59 Shi J Q, Durucan S. A bidisperse pore diffusion model for methane displacement desorption in coal by CO₂ injection. Fuel, 2003, 82: 1219–1229
- 60 Cui X, Bustin R M, Dipple G. Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: Insights from modeling of experimental gas adsorption data. Fuel, 2004, 83: 293–303
- 61 Karacan C O, Mitchell G D. Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for carbon dioxide sequestration into coal seams. Int J Coal Geol, 2003, 53: 201–217
- 62 Yi J, Akkutlu I Y, Karacan C O, et al. Gas sorption and transport in coals: A poroelastic medium approach. Int J Coal Geol, 2009, 77: 137–144

- 63 Hildenbrand A, Krooss B M, Busch A, et al. Evolution of methane sorption capacity of coal seams as a function of burial history—A case study from the Campine Basin, NE Belgium. *Int J Coal Geol*, 2006, 66: 179–203
- 64 Radlinski A P, Busbridge T L, Gray E, et al. Small angle X-ray scattering mapping and kinetics study of sub-critical CO₂ sorption by two Australian coals. *Int J Coal Geol*, 2009, 77: 80–89
- 65 Kelemen S R, Kwiatek L M. Physical properties of selected block argonne premium bituminous coal related to CO₂, CH₄, and N₂ adsorption. *Int J Coal Geol*, 2009, 77: 2–9
- 66 Suuberg E M, Otake Y, Yun Y, et al. Role of moisture in coal structure and the effect of drying upon the accessibility of coal structure. *Energy Fuels* 1993, 7: 384–392
- 67 Thimons E D, Kissell F N. Diffusion of methane through coal. *Fuel*, 1973, 52: 274–280
- 68 Gruskiewicz 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. *Int J Coal Geol*, 2009, 77: 23–33
- 69 Siemons N, Wolf K, Bruining J. Interpretation of carbon dioxide diffusion behavior in coals. *Int J Coal Geol*, 2007, 72: 315–324
- 70 华福明. 煤与瓦斯突出的防治(二). *矿业安全与环保*, 2002, 29: 58–61
- 71 Stevens S H, Kuuskraa V A, Spector D, et al. CO₂ sequestration in deep coal seams: pilot results and worldwide potential. In: Riemer P, Eliasson B, Wokaun A, eds. *Greenhouse Gas Control Technologies*. Oxford: Elsevier, 1999. 175–80
- 72 Stevens S H, Spector D, Riemer P. Enhanced coalbed methane recovery using CO₂ injection: Worldwide resource and CO₂ sequestration potential. In: *Proceedings of the International Oil & Gas Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers*, November 2–6, 1998, Beijing, China, 1998. 489