

温度对超临界 CO₂ 置换 CH₄ 的影响

范晶晶, 王延斌, 王晋

中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

摘要 为研究超临界 CO₂ 置换 CH₄ 过程中温度对置换效果的影响, 以屯留煤样为研究对象, 借助 ISO-300 型等温吸附仪对煤样进行了不同温度(35、45、55℃)、相同注入压力(12.7 MPa)条件下的 CO₂ 置换解吸 CH₄ 试验。研究表明: 置换解吸过程中, 超临界 CO₂ 吸附相体积分数随着温度升高而增加, 随压力降低而增大, CH₄ 吸附相体积分数呈相反变化趋势; 超临界状态下, 试验直接测得的气体吸附量为 Gibbs 吸附量, 气体真实吸附量与压力之间符合 Langmuir 吸附曲线, 且与 Gibbs 吸附量的差值随压力的升高而增大; 试验压降范围内, 温度为 35℃ 条件时, CH₄ 气体单位压降解吸率最高, 显示出温度接近临界温度时, 超临界 CO₂ 置换效果最佳。

关键词 超临界 CO₂; CH₄; 置换试验; 解吸率

中图分类号 P618.11

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.24.005

Influence of temperature on the replacement of CH₄ by supercritical CO₂

FAN Jingjing, WANG Yanbin, WANG Jin

College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

Abstract An experiment for replacement of CH₄ by CO₂ was conducted under different temperatures (35, 45, and 55℃) and the same injection pressure (12.7 MPa) using ISO-300 isothermal adsorption experiment instrument for studying the influence of temperature on the replacement of CH₄ by supercritical CO₂. Coal samples of Tunliu mine were used as the research subjects. The results show that during the replacement and desorption process, the adsorbed phase concentration of supercritical CO₂ increased with increase of the temperature and decrease of the pressure, while the concentration variation of CH₄ was in an opposite way. Under supercritical conditions, laboratory measurement of the adsorption capacity is the adsorption of Gibbs. The relationship between real adsorption capacity and pressure accords with the Langmuir adsorption curve. With increasing pressure, the difference between calculated and Gibbs adsorption capacity increased. The CH₄ desorption rate at unit pressure drop reached the highest at the temperature of 35℃ under the experiment pressure drop, and when the temperature was close to the supercritical temperature, the replacement effect of supercritical CO₂ reached the best.

Keywords supercritical carbon dioxide; CH₄; replacement experiment; desorption rate

大量研究表明, 煤对 CO₂ 具有强吸附能力, 且 CO₂ 能够高比例置换出煤中 CH₄^[1-6]。基于此特征, 美国、加拿大、中国等先后开展了向煤层中注入 CO₂ 气体的现场试验^[7], 取得了较好的煤层气产气效果, 同时又使部分 CO₂ 封存于地下, 这就是注 CO₂ 提高煤层气采收率技术(CO₂-ECBM)。

中国埋藏深度大于 800 m 的煤层中煤层气资源量丰富^[8]。随着煤层埋深的加大, 储层的温度、压力都增加。当压力高

于 7.38 MPa、温度超过 31.1℃, 向煤层中注入的 CO₂ 即可达到超临界状态。目前对气态 CO₂ 置换 CH₄ 的研究较多^[9-14], 而有关超临界 CO₂ 置换煤层 CH₄ 的研究较少。Nikolai 等^[15]对超临界 CO₂ 在粉煤中的吸附特性做了研究, 发现 45℃、恒定围压条件下, 超临界 CO₂ 在压力 8~10 MPa 时的吸附量达到最大; 李全中等^[16]研究了不同温度条件下煤岩对超临界 CO₂ 的吸附/解吸特征, 发现随着温度的升高, 煤样对超临界 CO₂ 的吸附量降

收稿日期: 2015-08-16; 修回日期: 2015-11-02

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05042-003-001, 2011ZX05034-005)

作者简介: 范晶晶, 博士研究生, 研究方向为非常规能源地质, 电子信箱: fjj6766343@126.com

引用格式: 范晶晶, 王延斌, 王晋. 温度对超临界 CO₂ 置换 CH₄ 的影响[J]. 科技导报, 33(24): 28-33.

低;Yang等^[17]在50℃、28 MPa围压条件下,以8 MPa压力向煤样中注入超临界CO₂,发现CH₄的驱替效率达77.8%;梁卫国等^[18]在50℃、不同围压条件下对超临界CO₂驱替CH₄效果进行了研究,发现超临界CO₂在煤体中的吸附量与孔隙压力及体积应力均呈正相关关系。基于此,为更好地了解深煤层超临界CO₂对煤层CH₄的置换效果,笔者借助ISO-300型等温吸附仪,研究不同温度下超临界CO₂置换解吸煤层CH₄过程中气体吸附特征及CH₄置换效果。

1 试验样品及方法

1.1 试验样品

本次试验煤样取自山西屯留矿的3#煤层,属变质程度较高的瘦煤,煤样的煤质分析结果如下:工业分析可知水分5.12%,灰分14.76%,挥发分11.21%,固定碳53.65%;有机纤维组分中镜质组80.3%,惰质组6.5%,壳质组4.6%,矿物质8.6%;同时测试该煤样的渗透率为 $0.13 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,镜质体反射率1.96%。为获得更接近原位地层条件的测试结果,将煤样制成平衡水样品。

1.2 试验设备

试验仪器为美国Terra Tek公司的ISO-300型气体自动化等温吸附/解吸仪(图1),该仪器能模拟高温(0~100℃)高压(0~34.5 MPa)条件下,单一组分或混合气体吸附解吸特性,并自动记录气体吸附平衡点的压力及吸附量。

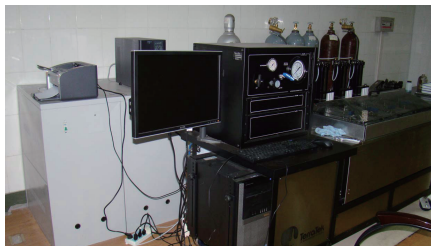


图1 ISO-300型等温吸附/解吸仪

Fig. 1 ISO-300 isothermal adsorption/desorption experiment instrument

1.3 试验方法步骤

本次试验使用的CO₂、CH₄气体纯度均为99.99%,试验温度分别设定为35、45、55℃。在进行超临界CO₂置换CH₄试验前,为测定3种温度条件下纯气体的Langmuir常数,需先进行纯CO₂、CH₄单组分气体的等温吸附/解吸试验。

置换试验为测试超临界状态CO₂置换CH₄时气体的吸附解吸特征,具体试验步骤如下:

1) 将样品破碎至60~80目,放置试验仪器样品缸内,调节试验温度为35℃。

2) 注入气体He测定仪器的自由空间体积,待自由空间体积测试完成后,排空气体He。

3) 注入气体CH₄让煤体充分吸附,24 h后达到吸附平衡,此时样品缸平衡压力为10.47 MPa,以12.7 MPa的注入压力(高于之前的平衡压力,且保证注入的CO₂为超临界状态)向煤样注入CO₂气体,待置换平衡后,用气相色谱仪测试混合气体成分。

4) 置换平衡后,从大到小设置9个压力点进行逐级降压解吸试验,对每个平衡压力点下混合气体组分进行分析。

5) 至此,一组试验完成。对系统抽真空,重复步骤1)~4),完成45、55℃条件下的置换试验。

2 试验结果

2.1 单组分CO₂、CH₄气体吸附/解吸试验

利用上述煤样进行不同温度条件下的吸附/解吸试验,试验温度分别设定为35、45、55℃。试验得到3种温度条件下屯留样的Langmuir参数见表1。

表1 不同温度条件下CO₂、CH₄气体吸附试验结果
Table 1 Adsorption experiment results of CH₄ and CO₂ at different temperatures

温度/℃	气体	Langmuir 体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	Langmuir 压力/MPa
35	CH ₄	25.46	2.30
	CO ₂	32.26	1.06
45	CH ₄	22.30	2.53
	CO ₂	28.57	1.11
55	CH ₄	18.74	2.81
	CO ₂	23.81	0.95

2.2 置换试验中气体吸附相浓度

试验测得置换过程中游离相气体组分的体积分数的变化情况(表2)。可以看出,3种温度条件下置换试验中CH₄气体游离相体积分数随压力的降低而减小,CO₂游离相体积分数则逐渐增加。

表2 置换试验中各气体组分游离相体积分数的
Table 2 Free gas concentration in the replacement experiment

压力/ MPa	CH ₄ /%	CO ₂ /%	CH ₄ /%	CO ₂ /%	CH ₄ /%	CO ₂ /%
	35℃		45℃		55℃	
11.22	72.10	27.9	69.99	30.01	70.92	29.08
9.81	71.49	28.51	69.14	30.86	69.73	30.27
8.53	71.03	28.97	68.44	31.56	68.02	31.98
7.35	70.38	29.62	66.02	33.98	67.42	32.58
6.10	66.52	33.48	64.28	35.72	66.73	33.27
4.88	65.47	34.53	63.22	36.78	65.69	34.31
3.65	63.37	36.63	60.84	39.16	64.58	35.42
2.35	61.21	38.79	58.93	41.07	62.94	37.06
1.02	60.98	39.02	57.85	42.15	59.32	40.68

为分析置换中煤样吸附CO₂、CH₄两气体组分的吸附量,在确定了游离相气体组分数后,根据Langmuir扩展方程,可用分离因子计算出吸附相中气体组分^[19],即

$$\alpha = \frac{(x/y)_i}{(x/y)_j} \quad (1)$$

式中, α 为气体分离因子; x_i 和 x_j 为吸附相中组分*i*和*j*的摩尔分数,且两者之和为100%; y_i 和 y_j 为游离相中组分*i*和*j*的摩尔分数,且两者之和为100%。

同时,经推导,分离因子 α 可以表示为

$$\alpha = \frac{(V_L/P_L)_i}{(V_L/P_L)_j} \quad (2)$$

式中, V_{Li} 、 V_{Lj} 为气体组分*i*和*j*的Langmuir体积; P_{Li} 和 P_{Lj} 为气体组分*i*和*j*的Langmuir压力。

结合表2中各温度条件下CH₄、CO₂气体的Langmuir常数及式(2)可以计算出35、45、55℃温度下CO₂相对于CH₄的分离因子分别为2.75、2.92及3.76。因此,通过式(1)、表3中的平衡状态下各气体组分离相相体积分数,即可计算出不同温度下CO₂和CH₄的吸附相体积分数,结果如图2所示。

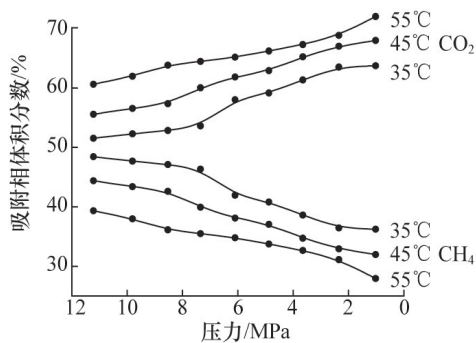


图2 不同温度下CH₄/CO₂吸附相体积分数

Fig. 2 Adsorbed phase concentration of CH₄/CO₂ at different temperature

2.3 置换试验中煤样吸附气体量

试验中测得置换解吸过程中每个压力点下煤样吸附气体总量(图3),结合上节求得的CH₄、CO₂吸附相体积分数,即可得到不同温度条件时,每个压力点下煤体对CH₄、CO₂气体的吸附量(图4、图5)。从中可以看出,置换解吸时,随着压力的降低,煤体中气体吸附量先上升至最大值再减少;相同压力条件下,温度越高,其气体吸附量越低;同等条件下,CO₂吸附量大于CH₄吸附量。

但试验测得的吸附量并不能代表煤样真实的吸附量,测得的是Gibbs吸附量,可定义^[20]为

$$n = V_a(\rho_a - \rho_g) = n_a - V_a \rho_g \quad (3)$$

式中, n 为Gibbs提出的过剩吸附量, m^3/t ; n_a 为绝对吸附量, m^3/t ; V_a 为吸附相的体积, m^3 ; ρ_a 为吸附相密度, m^3/kg ; ρ_g 为气体相密度, m^3/kg 。

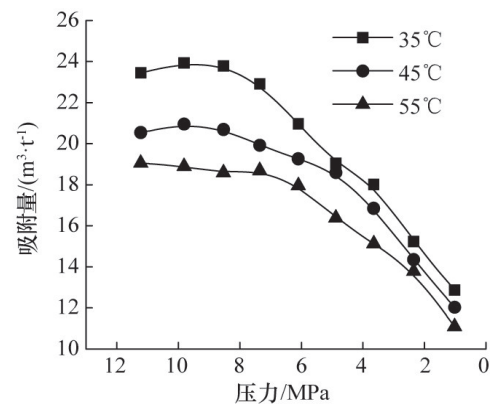


图3 置换试验测得气体吸附总量

Fig. 3 Adsorption capacity of gas in the replacement experiment

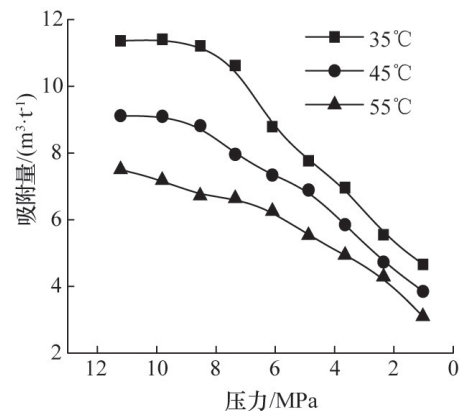


图4 置换试验测得CH₄吸附量

Fig. 4 Adsorption capacity of CH₄ in the replacement experiment

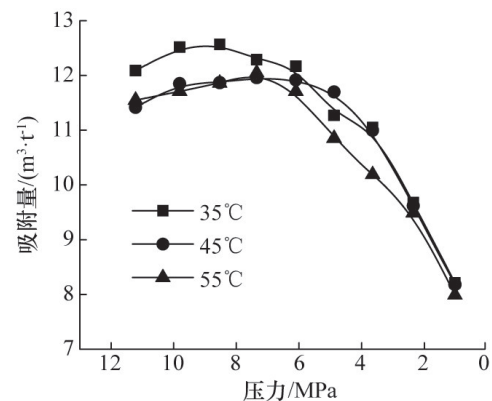


图5 置换试验测得CO₂吸附量

Fig. 5 Adsorption capacity of CO₂ in the replacement experiment

Gibbs反映的是过剩吸附量,在压力较低时,可认为其与绝对吸附量近似相等,随着压力升高,气体密度增大,绝对吸附量与Gibbs吸附量间的差值越来越大,因此,不能用Gibbs吸附量来表示煤对超临界CO₂的实际吸附量。依据试验测试

的吸附量,求取绝对吸附量,更能反映真实的吸附情况。

由式(3)可得:

$$n_a = n / (1 - \rho_g / \rho_a) \quad (4)$$

假定吸附相密度 ρ_a 不受温度和压力影响变化,吸附态CO₂的密度可取被压缩式的极限分子密度(1028 kg/m³),同上,吸附态CH₄密度可取375 kg/m³。气相密度计算公式如下:

$$\rho_g = PM / (ZRT) \quad (5)$$

式中, P 为平衡压力,MPa; M 为气体摩尔分子量,g/mol; T 为试验温度,K; R 为通用气体常数,8314 Pa·L/(mol·K); Z 为气体压缩因子,取值1。将式(5)代入式(4)即可求得气体的绝对吸附量(图6)。

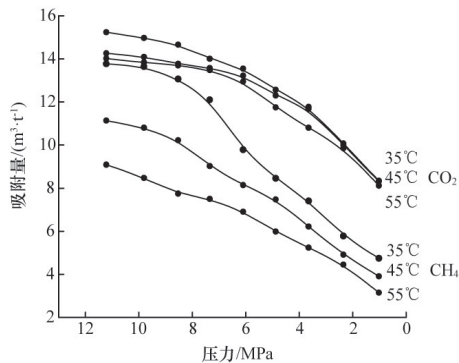


图6 超临界条件置换试验中气体绝对吸附量

Fig. 6 Absolute adsorption capacity under supercritical conditions in the replacement experiment

同时对Gibbs吸附量和绝对吸附量进行误差分析(表3),可以看出,在试验压力范围内,CH₄、CO₂两气体的Gibbs吸附量与绝对吸附量误差在1.60%~20.68%内。在压力降低范围内,两气体的Gibbs吸附量与绝对吸附量误差较小,当压力点在3.65 MPa以上时,Gibbs吸附量与真实吸附量误差越来越大,随着压力的增加,吸附量误差百分比呈线性增加。同时可见,CO₂气体的吸附量误差稍大于CH₄气体。

表3 超临界置换试验测试吸附量与计算的绝对吸附量误差分析

Table 3 Error analysis of adsorption capacity between experiment adsorption and calculated absolute adsorption

压力/ MPa	CH ₄ /%		CO ₂ /%		CH ₄ /%		CO ₂ /%	
	35°C	CO ₂ /%	45°C	CO ₂ /%	55°C	CO ₂ /%		
11.22	17.50	20.68	18.10	19.92	17.55	17.60		
9.81	16.34	16.39	15.82	15.87	15.34	15.39		
8.53	14.21	14.25	13.76	13.80	13.34	13.38		
7.35	12.24	12.28	11.86	11.89	11.49	10.59		
6.10	10.16	10.19	9.84	9.87	9.54	9.57		
4.88	8.13	9.63	7.87	8.23	7.63	7.66		
3.65	1.08	6.10	5.89	5.91	5.71	5.73		
2.35	3.91	3.93	3.79	3.80	3.68	3.69		
1.02	1.70	1.70	1.65	1.65	1.60	1.60		

2.4 置换效果

为更直观地反映温度对超临界CO₂置换效果的影响,现引用单位压降下的解吸率^[10]来分析(图7),其值越大说明置换效果越好,表达式为

$$v = \frac{Q_0 - Q'}{Q_0 \times \Delta p} \times 100\% \quad (6)$$

式中, v 为单位压降下的解吸率,%/MPa; Q_0 为初始绝对吸附量,m³/t; Q' 为解吸末期绝对吸附量,m³/t; Δp 为解吸过程中的压降,MPa。

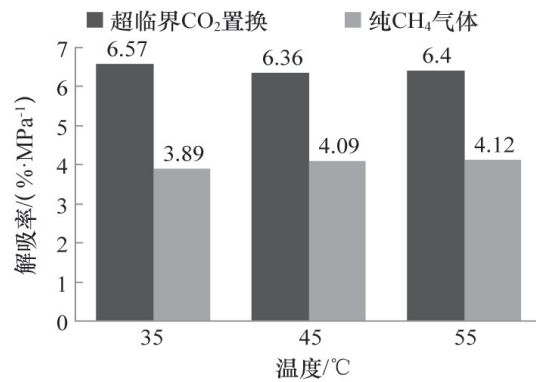


图7 不同温度条件下解吸与置换试验单位压降下CH₄解吸率对比

Fig. 7 CH₄ desorption rate at unit pressure drop under different temperature

图7为不同温度条件下,纯CH₄解吸试验与超临界CO₂置换试验中单位压降下CH₄解吸率对比图。可见,随着压力从11.22 MPa降到1.02 MPa,在35、45、55℃3种温度条件下,超临界置换试验中CH₄气体单位压降下解吸率分别提高了68.9%、55.5%、55.34%,说明在不同温度条件下,注入超临界CO₂都能提高煤层CH₄的采出率。

3 讨论与分析

3.1 压力对CO₂、CH₄吸附特性的影响

置换试验中,在同一温度下,随着压力的降低,煤样中CH₄气体吸附相体积分数逐渐降低,CO₂吸附相浓度则逐渐增加,说明在解吸置换过程中,CO₂与CH₄气体发生了置换作用,将更多的CH₄气体从煤体表面解吸出来。

煤样对CH₄、CO₂气体的绝对吸附量随压力的降低而减少,吸附曲线并没有出现一个吸附量的极大值,当压力降低到一定程度时,两气体吸附量降低速率加快。超临界CO₂置换解吸过程中气体绝对吸附量随压力变化曲线符合Langmuir吸附等温线。

3.2 温度对CO₂、CH₄吸附特性的影响

对于CO₂、CH₄吸附相体积分数,在相同压力,35、45、55℃条件下,煤样中CO₂吸附相体积分数比例依次增大,CH₄气体吸附相体积分数比例减小。

35℃条件下CO₂、CH₄体积分数变化速率先缓后急,拐点出现在7.35 MPa左右;而随着温度的升高,这种变化趋势越不明显。这是由于在温度35℃条件时,解吸压力降到7.35 MPa之前,CO₂一直处于超临界状态,又因接近临界温度(31.04℃),该条件下的超临界CO₂性质更接近液体的性质,与压力降到7.35 MPa以下的气态CO₂性质差别较大;而高温条件下(45、55℃),超临界CO₂置换过程中气体吸附相体积分数变化趋势与气态CO₂置换时基本一致,说明当温度增高时,超临界CO₂的性质更加接近气体性质,因此其置换效果更加接近气体时的置换效果。

对于CO₂、CH₄吸附量,当压力相同,在35、45、55℃不同温度条件下,温度越高,CH₄、CO₂绝对吸附量越小。同温同压条件下,置换解吸过程中CO₂吸附量远高于CH₄吸附量,这与常温常压下特征一致。对比3种温度条件下的吸附量曲线,35℃温度下,压降初期(压力>7.35 MPa)CH₄吸附量降低幅度及速率明显比45、55℃下大,说明在温度接近临界温度时,超临界CO₂置换效果更好。

3.3 温度对置换效果的影响

不同温度下超临界CO₂置换CH₄试验中CH₄的单位压降解吸率均比纯CH₄气体单位压降解吸率要高。说明,不同温度下超临界CO₂置换CH₄皆有助于煤中CH₄解吸,可以提高其解吸率。

相对于45℃及55℃温度下的解吸率,35℃时气体单位压降解吸率最高,说明在此超临界CO₂置换CH₄的压降范围内,温度接近CO₂临界温度(31.04℃)时,CH₄气体解吸率较高,置换效果更好。

从最终置换结果来看,考虑到试验的温度、压力条件,选择温度35℃、注入压力12.7 MPa的置换条件为最佳方案,其置换过程中单位压降解吸率达到6.57 %/MPa,增产效果最为显著。

4 结论

1) 超临界CO₂置换解吸试验中,煤样中CH₄吸附相体积分数随压力的降低而减小,随温度的升高而降低;CO₂吸附相体积分数则呈相反变化趋势。且温度越接近临界温度时,CO₂在超临界状态下置换效果与气体状态下的置换效果差别越大。

2) 超临界条件下,置换解吸试验直接测得的气体吸附量数据符合Gibbs吸附理论,即随着压力的降低,气体吸附量先增大至一个最大值再降低;煤样真实吸附量符合Langmuir等温吸附曲线。且随着压力的增加,Gibbs吸附量与真实吸附量之间的误差呈线性增大。

3) 在35、45、55℃温度条件下,注超临界CO₂置换解吸试验中CH₄单位压降解吸率分别提高了68.9%、55.5%、55.34%,当温度接近超临界温度时,CH₄单位压降解吸率较高,置换效果更好。

参考文献(References)

- [1] Busch A, Gensterblum Y, Kross B M, et al. Methane and carbon dioxide adsorption diffusion experiments on coal: Upscaling and modeling [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 60(2): 151-168.
- [2] Stantion R, Flores R, Warwick D, et al. Coal bed sequestration of carbon dioxide[C]//The First National Conference on Carbon Sequestration. Washington, USA, 2001: 14-17.
- [3] White M, Smith H D, Jones L K, et al. Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coal bed methane recovery: A review[M]. Washington: American Chemical Society, 2005.
- [4] 唐书恒, 韩德馨. 煤对多元气体的吸附与解吸[J]. *煤炭科学技术*, 2002, 30(2): 58-60.
Tang Shuheng, Han Dexin. Adsorption and desorption of multielement gas by coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2002, 30(2): 58-60.
- [5] Clarkson C R, Bustin R M. Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2000, 42(4): 241-272.
- [6] Hall F E, Zhou C H, Gasem K A M, et al. Adsorption of pure methane, nitrogen, and carbon dioxide and their binary mixtures on wet Fruitland coal[C]//SPE Eastern Regional Meeting. Charleston, USA, November 8-10, 1994.
- [7] 叶建平, 冯三利, 范志强, 等. 沁水盆地南部注二氧化碳提高煤层气采收率微型先导性试验研究[J]. *石油学报*, 2007, 28(4): 77-80.
Ye Jianping, Feng Sanli, Fan Zhiqiang, et al. Micro pilot test for enhanced coalbed methane recovery by injecting carbon dioxide in south part of Qinshui Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2007, 28(4): 77-80.
- [8] 徐春光, 王延斌, 王向浩, 等. 深部煤层CO₂置换CH₄过程中煤岩特性变化研究[J]. *河南理工大学学报: 自然科学版*, 2013, 32(3): 265-269.
Xu Chunguang, Wang Yanbin, Wang Xianghao, et al. Research progress of coal rock properties change in the process of CO₂ replacement CH₄ in deep coal seam[J]. *Journal of Henan Polytechnic University: Natural Science*, 2013, 32(2): 265-269.
- [9] 韩俊杰, 梁卫国, 张建功, 等. 煤层处置二氧化碳模拟实验研究[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(3): 531-536.
Han Junjie, Liang Weiguo, Zhang Jianguo, et al. Simulation experiment of carbon dioxide storage in coal seam[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(3): 531-536.
- [10] 唐书恒, 马彩霞, 叶建平, 等. 注CO₂提高煤层甲烷采收率的试验模拟[J]. *中国矿业大学学报*, 2006, 35(5): 607-611.
Tang Shuheng, Ma Caixia, Ye Jianping, et al. A modeling experiment of enhancing coalbed methane recovery by carbon dioxide injection[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2006, 35(5): 607-611.
- [11] Liang W, Zhao Y, Wu D, et al. Experiments on methane displacement by carbon dioxide in large coal specimens[J]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2011, 44(5): 579-589.
- [12] 高莎莎, 王延斌, 贾立龙, 等. 温度及压力对CO₂置换CH₄的影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2013, 42(5): 801-805.
Gao Shasha, Wang Yanbin, Jia Lilong, et al. Influence of temperature and pressure on the replacement of CH₄ with CO₂[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2013, 42(5): 801-805.
- [13] Dutka B, Kudasik M, Topolnicki J. Pore pressure changes accompanying exchange sorption of CO₂/CH₄ in a coal briquette[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 100(4): 30-34.

- [14] Mazumder S, Wolf K H A A, Hemert P V, et al. Laboratory experiments on environmental friendly means to improve coalbed methane production by carbon dioxide/flue gas injection[J]. *Transport in Porous Media*, 2008, 75(1): 63-92.
- [15] Nikolai S, Andreas B. Measurement and interpretation of supercritical CO₂ sorption on various coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 69(4): 229-242.
- [16] Li Quanzhong, Ni Xiaoming, Wang Yanbin, et al. The experimental study on the adsorption/desorption of carbon dioxide in the coal under supercritical condition[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2014, 42(3): 36-39.
- [17] Yang T, Nic B, Yang D, et al. Experimental research on displacing coal bed methane with supercritical CO₂[J]. *Safety Science*, 2012, 50(4): 899-902.
- [18] 梁卫国, 张倍宁, 韩俊杰, 等. 超临界CO₂驱替煤层CH₄装置及试验研究[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(8): 1511-1520.
Liang Weiguo, Zhang Beining, Han Junjie, et al. Experimental study on coal bed methane displacement and recovery by super critical carbon dioxide injection[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(8): 1511-1520.
- [19] Arri L E, Yee D, Morgan W D, et al. 煤层甲烷产量的二元气体吸附模拟[M]. 宋党育, 译. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996: 130-141.
Arri L E, Yee D, Morgan W D, et al. Modeling coal bed methane production with binary gas sorption[M]. Song Dangyu, trans. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1996: 130-141.
- [20] 杨兆彪, 秦勇, 高弟, 等. 超临界条件下煤层甲烷视吸附量、真实吸附量的差异及其地质意义[J]. *天然气工业*, 2011, 31(4): 13-16.
Yang Zhaobiao, Qin Yong, Gao Di, et al. Differences between apparent and true adsorption quantity of coalbed methane under supercritical conditions and their geological significance[J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(4): 13-16.

(编辑 田恬)