

河北开滦矿区晚古生代煤对 CO₂ 和 CH₄ 气体吸附模型探讨

代世峰^{1, 2)}, 张贝贝²⁾, 彭苏萍^{1, 2)}, 张小东³⁾, CHOU Chenlin⁴⁾

1) 煤炭资源与安全开采国家重点实验室(中国矿业大学), 北京, 100083; 2) 中国矿业大学(北京)资源与地球科学系, 北京, 100083; 3) 河南理工大学, 河南焦作, 454003; 4) Illinois State Geological Survey, 615 East Peabody Drive, Champaign, IL 61820, USA

内容提要:对河北开滦矿区不同变质程度的煤进行了纯 CO₂ 和纯 CH₄ 气体等温吸附实验, 并用 Langmuir 模型、三参数 BET 模型和吸附势理论模型(D-R, D-A)对煤的吸附实验数据进行了拟合, 检验了各模型的拟合程度。结果表明:中煤阶烟煤的马家沟矿 9 号煤($R_{o, \max} = 1.21\%$)对 CH₄ 和 CO₂ 吸附能力比低煤阶烟煤的林南仓矿 11 号煤($R_{o, \max} = 0.58\%$)的吸附能力大;在相同压力下,同一煤样对 CO₂ 的吸附能力明显大于对 CH₄ 的吸附能力。马家沟矿 9 号煤对 CO₂ 和 CH₄ 的等温吸附线具有典型的 I 型特征, 各模型对其吸附行为拟合误差相差很小, 可用 Langmuir 方程描述;林南仓矿煤等温吸附线较复杂, 因用 Langmuir 描述误差较大, 应优先选择误差较小的吸附势理论 D-A 模型来描述其吸附行为。9 号煤对 CH₄ 和 11 号煤对 CO₂ 和 CH₄ 的吸附均以单分子层吸附为主。

关键词: 开滦矿区; 等温吸附; 吸附模型; 二氧化碳; 甲烷

煤层气是与煤伴生的一种非常规天然气, 是储藏量巨大的新兴潜在能源。开展煤对气体吸附特性和吸附模型的研究, 不仅可以帮助确定煤层气的临界解吸压力、采收率和开发潜力, 而且还为开展 CO₂-ECBM 技术、煤层储存 CO₂ 气体从而为减少大气中温室气体的研究提供理论支持。除了广泛应用于煤层气领域的 Langmuir 单分子层吸附模型(王大曾, 1992; Laxminarayana et al., 1999; 赵志根等, 2002; 于洪观, 2005)外, 在吸附研究领域还提出了其他模型并广泛应用于活性炭和分子筛等领域, 如 BET 多分子层吸附模型、吸附势理论模型(Dubinin-Radushkevich 体积填充模型(D-R)和 Dubinin-Astakhov 最优化体积填充模型(D-A))(顾惕人等, 1994; Clarkson, 1997; Laxminarayana et al., 1999; Krooss et al., 2002; 于洪观等, 2004), 这些模型的参数都有明确的物理意义, 可反映出吸附剂的孔隙特性和气体的吸附特性。研究表明, 以上不同的吸附模型均有各自的适用范围, 一般认为, Langmuir 吸附方程用来描述 I 型等温吸附线, 适用于活性炭或均一表面的固体; BET 方程多用于中孔丰富的多

孔物质和相对压力(P/P_0)约在 0.35~0.70 的多分子物理吸附, 用来描述 I、II、III 型等温吸附线; D-R 方程适用于不易发生多层吸附或毛细管凝结现象的孔径较小的吸附剂; D-A 方程中的 n 随吸附剂的孔隙结构特点而变化, 适用范围较广(Brunauer, 1945; Mcenaney et al., 1984; Amankwah et al., 1995; Weishauptova et al., 1998; 崔永君, 2003)。本文对河北开滦矿区不同变质程度的两个煤层进行了纯 CO₂ 和纯 CH₄ 的吸附模型探讨。

1 地质特征

开滦矿区位于河北省唐山市, 由开平和蓟玉两煤田组成, 共约 10 余个矿井。其含煤地层为上石炭统的开平组(C_2k)和赵各庄矿组(C_2zh)、下二叠统的大苗庄组(P_1d)。含煤 15~20 余层, 煤层总厚 20~28m, 主要可采煤层为上石炭统赵各庄组的煤 5、煤 6、煤 7、煤 8、煤 9 和下二叠统大苗庄组的煤 11、煤 12。开滦矿区的煤类以气煤、肥煤和焦煤为主, 煤层顶、底板均为较致密的粉砂岩或泥岩。矿区以构造断裂破坏为主, 并有明显的岩浆活动。

注: 本文为欧盟第六框架的计划课题和国家 973 课题(编号 2006CB202201)资助的成果。

收稿日期: 2008-10-12; 改回日期: 2008-12-17; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 代世峰, 男, 1970 年生。博士, 教授, 主要从事煤地质学(包括煤地球化学、煤岩学和煤层气地质学)研究。通讯地址: 100083, 北京市学院路丁 11 号, 中国矿业大学国家重点实验室; Email: dsfcumtb@vip.163.com。

2 样品的选择与实验

考虑到煤变质程度的差异性以及煤层埋藏的深度,本次研究选择蓟玉煤田中的林南仓矿 11 号煤层(LNC-11)和开平煤田中的马家沟矿 9 号煤层(MK-9)为研究对象。其中,11 号煤层属于下二叠统大苗庄组,9 号煤层属于上石炭统赵各庄组。对这两个煤样进行了煤的工业分析和镜质组反射率的测定。

吸附实验仪器为美国 Terra Tek 公司生产的 IS-100 型气体等温吸附解吸仪。实验前,首先利用含有过饱和 K_2SO_4 的恒温箱对煤样进行预湿,制得含平衡水煤样,计算得到各煤样的含水率(林南仓矿煤平衡水分为 1.78%,马家沟矿煤平衡水分为 0.89%)。然后在 40℃ 下进行等温吸附实验。吸附实验从大气压力向设计的最高压力平稳增加,待吸附平衡后记录平衡压力和该压力点下的吸附数据,吸附实验共测定 6 个平衡压力点(表 1),每一个压力点达到平衡的时间约 24h,然后再增压到下一个压力点。林南仓矿 11 号煤对 CO_2 和 CH_4 等温吸附实验的最高平衡压力分别达到 4.82MPa 和 6.66 MPa,马家沟矿 9 号煤对 CO_2 和 CH_4 最高平衡压力分别达到 5.02MPa 和 6.81MPa。实验用的 CO_2 和 CH_4 的纯度均大于 99.999%。

表 1 吸附实验测定的 6 个平衡压力

Table 1 Six equilibrium pressure points in the adsorption experiment

气体	平衡压力(MPa)(LNC-11)					
CO ₂	0.622555	1.459107	2.334969	3.243245	4.094969	4.816348
CH ₄	0.7643357	1.947094	3.158818	4.354681	5.529163	6.664336
气体	平衡压力(MPa)(MK-9)					
CO ₂	0.6487619	1.581176	2.45221	3.363245	4.255658	5.016348
CH ₄	0.8318884	2.013957	3.199475	4.431199	5.678095	6.813268

3 结果与讨论

3.1 煤的工业分析和镜质组反射率

煤的工业分析和镜质组反射率测试结果如表 2 所示。林南仓矿 11 号煤层和马家沟矿 9 号煤层分别属于低变质程度的长焰煤和中等变质程度的肥焦煤。林南仓矿 11 号煤层属于低灰低硫煤,而马家沟矿 9 号煤层为中灰低硫煤。

3.2 等温吸附曲线特征

林南仓矿 11 号煤和马家沟矿 9 号煤等温吸附曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出:

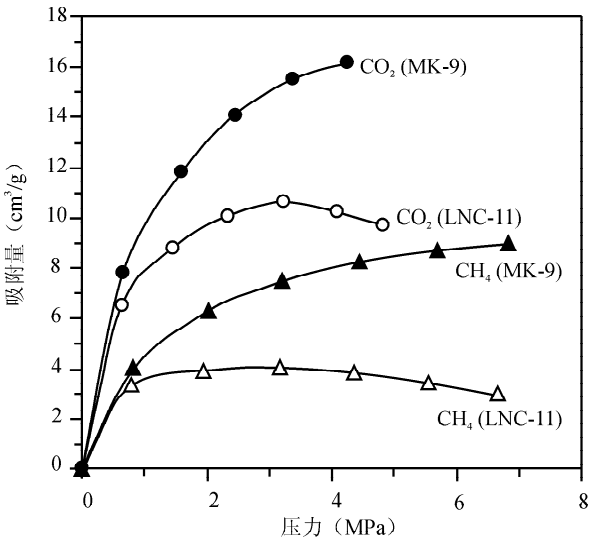


图 1 林南仓矿煤 11 号煤(LNC-11)和马家沟矿 9 号煤(MK-9)等温吸附曲线

Fig. 1 Isothermal adsorption curves of the No. 11 coal from the Linnancang Mine (LNC-11) and the No. 9 coal from the Majiagou Mine (MK-9) of the Kailuan Coalfield

表 2 煤的工业分析和镜质组反射率(%)

Table 2 Proximate analysis and vitrinite random reflectance (%)

煤样	M_{ad}	A_d	$S_{t,d}$	V_{daf}	$R_{o,ran}$
LNC-11	3.57	9.23	0.67	38.88	0.58
MK-9	0.66	16.58	0.93	24.35	1.21

注:M—水分;ad—收到基;A—灰分;d—干燥基;V—挥发分;daf—干燥无灰基; S_t —全硫含量; $R_{o,ran}$ —镜质组随机反射率。

(1)等压条件下,无论是对 CO_2 还是 CH_4 气体,中等煤化程度的马家沟矿 9 号煤的吸附能力比低煤化程度的林南仓矿 11 号煤的吸附能力大,且压力越大,吸附量的差异也越大。原因在于低煤化程度的林南仓矿 11 号煤的大中孔含量较高,微孔含量较低,该煤化作用阶段的煤中亲水官能团如羟基(-OH)丰富,吸附水分能力强(张小东,2005),而大量水分对吸附点位的占据,势必降低了对气体的吸附能力。尽管马家沟矿 9 号煤属于属于中等煤化程度的肥焦煤,其微孔含量要小于长焰煤,但其对水分的吸附能力小,因此,水分对气体的吸附影响明显小于前者。

(2)在等压条件下,同一煤样对 CO_2 的吸附能力大于对 CH_4 吸附能力。原因在于煤对气体的吸附除与各自的沸点有关外,还与吸附势阱和气体的热运动剧烈程度有关,沸点越高,吸附势阱越深,气体

分子的热运动越弱,则煤对该气体的吸附性越强。相对于 CH₄ 来说,CO₂ 的沸点高,吸附势阱深,热运动弱,所以煤对 CO₂ 的吸附能力要比对 CH₄ 的吸附能力大(周世宁和林柏泉,1997;Scott,1999;马志宏等,2001;Harpalani 和 Pariti,1993;Hall 和 Chunhe,1994;蔺金太等,2001;Krooss 和 Bergen,2002)。

(3)马家沟矿 9 号煤等温吸附线具有明显的 I 型特征,而林南仓矿 11 号煤的等温吸附线比较复杂,出现随着压力增加吸附量下降的现象,不明显具有 Brunauer(1945)和国际纯化学与应用化学联合会于 1985 年所划分的等温吸附线 6 种类型中的任何一种类型。因此,在描述林南仓矿煤的吸附特性时,应运用其他模型对其吸附行为进行拟合,找出最

佳的拟合模型,以便对其吸附特性进行准确描述。

3.3 等温吸附模型及拟合

本次研究所用的 4 个吸附模型的公式表述如下。

Langmuir 单分子层模型:

$$V=\frac{V_L P}{P_L+P}$$

其中:V 为吸附量;P 为气体压力;V_L 为 Langmuir 吸附常数;P_L 为 Langmuir 压力常数。

BET 多分子层模型:

$$V=\frac{V_m C P[1-(n+1)(\frac{P}{P^0})^n+n(\frac{P}{P^0})^{n+1}]}{(P^0-P)[1+(C-1)(\frac{P}{P^0})-C(\frac{P}{P^0})^{(n+1)}]}$$

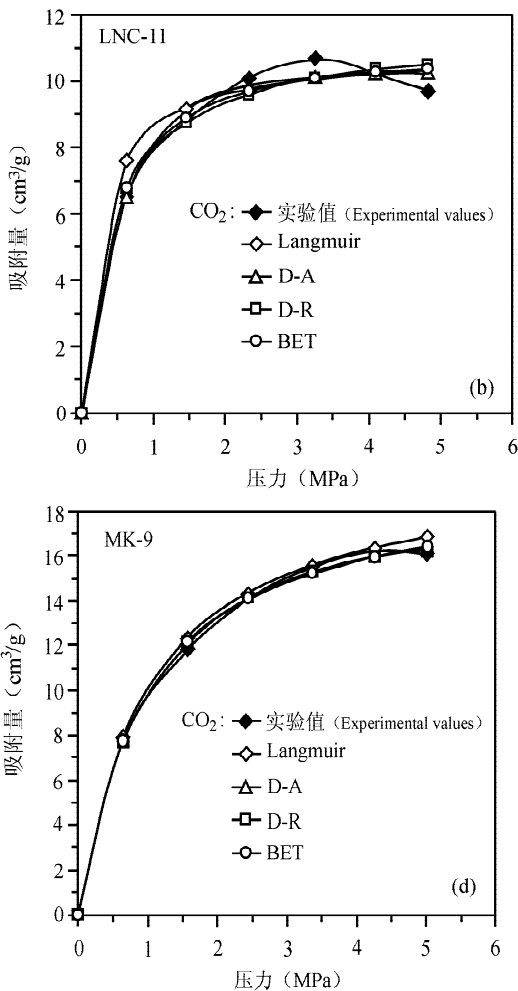
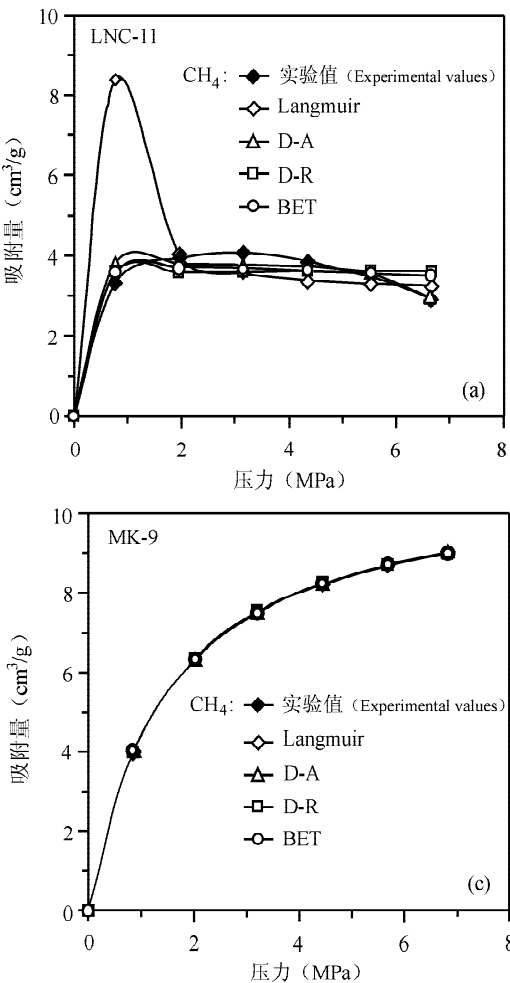


图 2 模型拟合两煤样的 CO₂ 和 CH₄ 的等温吸附曲线图

Fig.2 Isothermal adsorption curves obtained from the model fitting

(a)模型拟合 LNC-11 对 CH₄ 的吸附;(b)模型拟合 LNC-11 对 CO₂ 的吸附;(c)模型拟合 MK-9 对 CH₄ 的吸附;
(d)模型拟合 MK-9 对 CO₂ 的吸附

(a) Model fitting of CH₄adsorption for LNC-11;(b) Model fitting of CO₂adsorption for LNC-11;
(c) Model fitting of CH₄adsorption for MK-9;(d) Model fitting of CO₂adsorption for MK-9

其中: P^0 为饱和蒸汽压, V_m 为 BET 方程单分子层吸附量; C 为与吸附热相关的常数; n 为与温度和煤孔隙分布有关的参数。

吸附势理论模型:

$$V=V_0exp[-Dln^2(\frac{P^0}{P})](D-R)$$

其中: D 为方程中的与净吸附热有关的常数; V_0 为煤微孔体积; n 为与温度和煤孔隙分布有关的参数。

在 40℃ 条件下, CO_2 和 CH_4 都处于超临界状态(青岛化工学院, 2002a, b), 所以 CO_2 和 CH_4 虚拟饱和蒸汽压可按 $P^0=P_c(T/T_c)^2$ 公式计算(P_c 为临界压力, T_c 为临界温度)(Ozawa 等, 1976; Amankwah 和 Schwarz, 1995; 周亚平和周理, 1997), 经计算, CO_2 和 CH_4 饱和蒸汽压 P^0 分别为 7.82MPa 和 12.42 MPa。

各模型拟合特征参数结果分别见表 3, 各模型拟合两煤样吸附 CO_2 和 CH_4 的等温曲线如图 3 所

示。可以看出:

(1)林南仓矿 11 号煤对 CO_2 和 CH_4 以及马家沟矿煤 9 号煤对 CH_4 的等温吸附线拟合所用 Langmuir 模型的 V_L 约等于 D-A 和 D-R 模型的全部的微孔体积 V_0 , 且 BET 模型表征的第一层吸附量的参数 V_m 大于 Langmuir 模型的最大吸附量 V_L , 理论上说明煤吸附气体仅发生了单分子层吸附且没有达到单分子吸附层的最大吸附量($n<1$), 这可能是由于烟煤中极性基团在压力作用下与平衡水分煤中的水分形成氢键或水分吸附于煤微孔中, 造成 CO_2 和 CH_4 气体与水的竞争性吸附, 从而导致煤样发生多分子层吸附的几率降低(于洪观等, 2004)。

(2)马家沟矿煤 9 号煤对 CO_2 的吸附机理较复杂。如果用 Langmuir 模型进行拟合, 它的最大吸附量 V_L 大于 D-A 和 D-R 模型的微孔体积 V_0 , 说明 CO_2 在中煤阶烟煤的马家沟矿 9 号煤表面吸附了一层分子之后, 由于被吸附的气体本身的范氏引力, 还

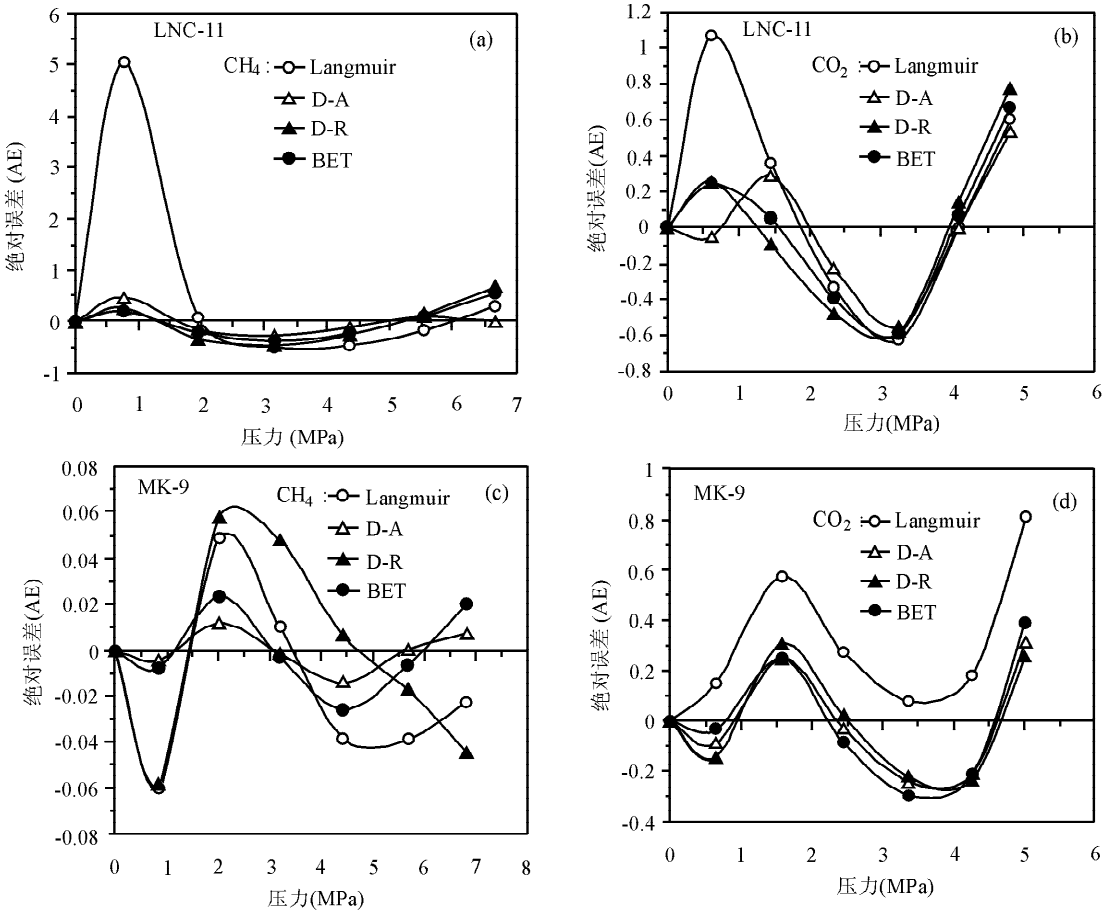


图 3 模型拟合的绝对误差曲线

Fig. 3 Absolute error curves of model fitting

(a)—模型拟合 LNC-11 对 CH_4 吸附的绝对误差曲线; (b)—模型拟合 LNC-11 对 CO_2 吸附的绝对误差曲线;

(c)—模型拟合 MK-9 对 CH_4 吸附的绝对误差曲线; (d)—模型拟合 MK-9 对 CO_2 吸附的绝对误差曲线

(a)—LNC-11 adsorption of CH_4 ; (b)—LNC-11 adsorption of CO_2 ; (c)—MK-9 adsorption of CH_4 ; (d)—MK-9 adsorption of CO_2

表 3 模型拟合特征参数

Table 3 Characteristic parameters obtained from fitting models

煤样	气体	Langmuir		D-R		D-A			BET		
		V _L /cm ³ /g	P _L /MPa	V ₀ /cm ³ /g	D	V ₀ /cm ³ /g	D	n	V _m /cm ³ /g	C	n
LNC-11	CO ₂	10.88	0.27	10.66	0.07	10.26	0.02	3	18.23	15	0.36
	CH ₄	3.65	0.03	3.61	0.0007	3.78	0.018	5	6.96	10724	0.001
MK-9	CO ₂	20.22	0.99	16.73	0.13	16.85	0.14	2	27	6.4	0.6
	CH ₄	10.88	1.44	9.35	0.17	10	0.13	1.86	20	6.87	0.35

有可能继续发生多分子层吸附,或者气体在吸附剂的毛细孔隙中凝结为液体,发生毛细管凝结现象。如果用 BET 模型来表征其吸附特征,其第一层吸附量的参数 V_m 大于 Langmuir 模型的最大吸附量 V_L ,说明 CO₂ 在中煤阶烟煤的马家沟矿煤发生了单分子层吸附,且 $n=0.6$ 。由此可见,马家沟矿煤 9 号煤吸附 CO₂ 的机理比较复杂,不但受到实验条件的影响,也受到煤质的影响,因此不能将其简单归纳为单分子层或多分子层吸附。相对于 CH₄,CO₂ 有较高的溶解度(孙茂远和黄盛初,1998),当压力增高时溶解度也会提高,因此溶解气也是影响煤吸附 CO₂ 特征的一个重要因素;另一个因素是煤吸附 CO₂ 气体将导致煤体积膨胀,已有研究成果表明,煤吸附 CO₂ 的膨胀度高于 CH₄、N₂ 等气体吸附(Harpalani 和 Chen,1993;Rodrigues 和 Sousa,2002)。若不考虑煤体积膨胀的结果,得到的吸附量将偏低,所以准确描述煤吸附 CO₂ 的过程或将其简单归纳为单分子层或多分子层吸附尚有很多困难(崔永君,2003)。

3.4 模型比较

采用绝对误差(AE)、平均相对误差(MRE)和标准偏差(SD)来比较模型的拟合程度,见图 3 和表 4。从图 3 可以看出:

(1)林南仓矿 11 号煤总体上用 Langmuir 模型拟合绝对误差最大,D-A 模型拟合绝对误差最小;而 D-R 和 BET 模型拟合程度相差不大,在相同的条件下,对 CO₂ 和 CH₄ 的拟合同样性基本一样,即在 1.5MPa 左右以下和 5MPa 左右以上绝对误差都

是正值,估计值偏高,其余压强为负值,估计值偏低。

(2)用 Langmuir 模型拟合中变质程度的马家沟矿 9 号煤对 CO₂ 的吸附,拟合的绝对误差都是正值,拟合结果偏高;在 1~2.5MPa,4.7MPa 以上,D-R、D-A 和 BET 拟合结果也是偏高,其余压力拟合结果偏低,但总的来说,四个模型的拟合效果虽有差别但差别不大;马家沟矿煤对 CH₄ 吸附的拟合,Langmuir、D-R、D-A 和 BET 四个模型绝对误差都很小,最大才到 0.06,可见四个模型对其吸附都有很好的拟合。

由表 4 的平均相对误差可以看出各模型拟合的程度:

(1)马家沟矿 9 号煤的模型拟合度要比对林南仓矿 11 号煤的模型拟合度好。林南仓矿 11 号煤对 CO₂ 的拟合程度要比 CH₄ 的拟合度好,而马家沟矿 9 号煤正好相反,即对 CH₄ 的拟合程度要比的 CO₂ 拟合度好。

(2)具有较高吸附能力的马家沟矿 9 号煤,各模型对 CO₂ 吸附的拟合度由好到差顺序为:D-A,BET,D-R,Langmuir,BET 和 D-R 模型的拟合度相差不大。对 CH₄ 吸附的拟合度由好到差顺序为:D-A,BET,Langmuir,D-R,Langmuir 和 D-R 模型的拟合度相差不大。这些结论与 Clarkson(1997)、Laxminarayana 和 Crosdale(1999)的研究结果是一致的。

(3)具有较低吸附能力的林南仓矿 11 号煤,以填充模型 D-A 拟合度最好,Langmuir 模型拟合度

表 4 模型拟合平均相对误差和标准偏差

Table 4 Mean relative errors and standard deviation of fitting models

煤样	气体	平均相对误差(MRE/%)				标准偏差(SD/%)			
		Langmuir	D-R	D-A	BET	Langmuir	D-R	D-A	BET
林南仓矿	CO ₂	5.96	4.08	2.85	3.54	0.73	0.56	0.49	0.58
	CH ₄	32.15	10.10	5.17	8.01	2.55	0.48	0.34	0.45
马家沟矿	CO ₂	2.55	1.51	1.38	1.47	0.53	0.27	0.30	0.34
	CH ₄	0.59	0.63	0.09	0.20	0.05	0.05	0.01	0.02

最差,尤其对 CH₄ 吸附的拟合度最差。

由表 4 的标准偏差和以上的讨论可以看出:两煤样的三参数最优化体积填充模型 D-A 拟合效果是最好的。对于马家沟矿煤,四个模型的拟合度虽有差别,但差别不大,可以用 Langmuir 方程来描述煤的吸附行为,因为 Langmuir 是最早的等温吸附方程,仅有两个参数且物理意义比较明确,它的基本假设便于理解,利于解释煤对气体的各种吸附现象,而且 Langmuir 方程经过长期的工程实践,可以满足工程的需要。而用 Langmuir 方程描述林南仓矿煤对气体的吸附行为时因其标准偏差高于其他三个模型,所以在描述其吸附行为时,不应优先考虑选择 Langmuir 模型,而应选择标准偏差最低的最优化体积填充 D-A 模型。

4 主要结论

主要结论(1)中煤阶烟煤的马家沟矿 9 号煤(Ro,ran=1.21%)的吸附能力要比低煤阶烟煤的林南仓矿 11 号煤(Ro,ran=0.58%)明显高。马家沟矿 9 号煤对 CO₂ 和 CH₄ 的等温吸附线具有 I 型特征,而林南仓矿 11 号煤的等温吸附线较复杂。

(2)马家沟矿 9 号煤和林南仓矿 11 号煤的三参数最优化体积填充模型 D-A 拟合效果是最好的。对于马家沟矿 9 号煤,四个模型的拟合度虽有差别,但差别不大,可以用简单且参数具有明显物理意义的 Langmuir 方程来描述煤的吸附行为。而用 Langmuir 方程描述林南仓矿 11 号煤对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附行为时因其误差高于其他三个模型,所以在描述其吸附行为时,不应优先选择 Langmuir 吸附模型,而应选择误差最小的最优化体积填充 D-A 模型。

(3)开滦矿区马家沟矿 9 号煤对 CH₄ 和林南仓矿 11 号煤对 CO₂ 和 CH₄ 的吸附理论上以单分子层吸附为主;马家沟矿 9 号煤对 CO₂ 的吸附机理比较复杂,不但受实验条件的影响,也受煤的性质的影响,因此不能将其简单归纳为单分子层或多分子层吸附。

参 考 文 献

崔永君. 2003. 煤对 CH₄、N₂、CO₂ 及多组分气体吸附的研究. 西安:煤炭科学研究总院西安分院博士论文,32~43.
顾惕人,朱步瑶,李外郎,马季铭,戴乐蓉,程屠民. 1994. 表面化学. 北京:科学出版社,268~274.
蔺金太,郭勇义,吴世跃. 2001. 煤层气注气开采中煤对不同气体的吸附作用. 太原理工大学学报,32(1):18~20.

马志宏,郭勇义,吴世跃. 2001. 注入二氧化碳及氮气驱替煤层气机理的实验研究. 太原理工大学学报,32(4):335~336.
青岛化工学院组织编写. 2002a. 化学化工物性数据手册(有机类). 北京:化工出版社.
青岛化工学院组织编写. 2002b. 化学化工物性数据手册(无机类). 北京:化工出版社.
孙茂远,黄盛初. 1998. 煤层气开发利用手册. 北京:煤炭工业出版社.
王大曾. 1992. 瓦斯地质. 北京:煤炭工业出版社,4~33.
于洪观. 2005. 煤对 CH₄、CO₂、N₂ 及其二元混合气体吸附特性、预测和 CO₂ 驱替 CH₄ 的研究. 青岛:山东科技大学博士论文,3~6,29~43.
于洪观,范维唐,孙茂远,叶建平. 2004. 煤中甲烷等温吸附模型的研究. 煤炭学报,29(4):463~464.
张小东. 2005. 煤分级萃取的吸附响应及其地球化学机理. 徐州:中国矿业大学博士论文,118~126.
周世宁,林柏泉. 1997. 煤层瓦斯赋存与流动理论. 北京:煤炭工业出版社,95~105.
赵志根,唐修义. 2002. 对吸附甲烷的 Langmuir 方程的讨论. 焦作工学院学报(自然科学版),21(1):1~4.
周亚平,周理. 1997. 超临界氢在活性炭上的吸附等温线研究. 物理化学学报,13(2):119~126.
Amankwah K A G, Schwarz J A. 1995. A modified approach for estimating pseudovapor pressures in the application of the Dubinin-Astakhov equation. Carbon, 33(9): 1313~1319.
Brunauer S. 1945. The adsorption of gases and vapour. Princeton N J:Princeton University Press, 336~338, 365, 442~444.
Clarkson C R. 1997. Adsorption potential theories to coal methane adsorption isotherms at elevated temperature and pressure. Carbon, 35: 1689~1705.
Cui Yongjun. 2003. Adsorption of CH₄, N₂, CO₂ single and multicomponent gas on coal. xian:xian Branch of China Coal Research Institute, 32~43 (in Chinese).
Gu Tiren, Zhu Buyao, Li Wailang, Ma Jiming, Dai Lerong, Cheng Tuning. 1994. Surface Chemistry. Beijing: Science Press, 268~274 (in Chinese).
Hall F E, Chunhe Z. 1994. Adsorption of pure methane, nitrogen, and carbon dioxide and their binary mixture on Wet Fruitland coal. SPE, 329~344.
Harpalani S, Chen G. 1993. Gas slippage and matrix shrinkage effects on coal permeability. International coalbed methane symposium, 285~294.
Harpalani S, Pariti U M. 1993. Study of coal sorption isotherms using a multicomponent gas mixture. International coalbed methane symposium, 151~160.
Krooss B M, Bergen F. Van. 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. International Journal of Coal Geology, 51: 69~92.
Laxminarayana C, Crosdale P J. 1999. Modeling methane adsorption isotherms using pore filling models; a case study on India coals. International coalbed methane symposium Proceedings, USA, Alabama, 3~7, 117~128.
Laxminarayana C, Peter J. 1999. Modeling methane adsorption isotherms using pore filling models; a case study on Indian coals. Proc. of the 1999 International Coalbed Methane Symposium. Tuscaloosa: University of Alabama, 117~128.
Lin Jintai, Guo Yongyi, Wu Shiyue. 2001. Sorption of coal to different gases in the course of coalbed methane exploited

- through injection of another gas. Journal of Taiyuan University of Technology, 32(1): 18~20(in Chinese).
- Ma Zhihong, Guo Yongyi, Wu Shiyue. 2001. An experimental study of mechanism of exploiting coal-bed methane by injecting carbon dioxide or nitrogen. Journal of Taiyuan University of Technology, 32(4): 335~336(in Chinese).
- Mcenaney B, Masters K J. 1984. Assessment of adsorption in microporous carbons. Thermochimica Acta, 82: 81~102.
- Ozawa S, Kusumi S, Ogino Y. 1976. Physical adsorption of gases at high pressure IV: An improvement of the Dubinin-Asakhov adsorption, Journal Colloid interface Science, 83~89.
- Rodrigues C F, Sousa L. 2002. The measurement of coal porosity with different gases. International Journal of Coal Geology, 48: 245~251.
- Scott S. 1999. CO₂ injection for enhancing coalbed methane recovery; Project Screening and Design. Proceedings of the 1999 International Coalbed Methane Symposium. Tuscaloosa: University of Alabama.
- Sun Maoyuan, Huang Shengchu. 1998. Coal bed methane development utilization manual. Beijing: China coal industry publishing house (in Chinese).
- Weishauptova Z, Medek J. 1998. Bound forms of methane in the porous system of coal. Fuel, 77: 71~76.
- Wang Dazeng. 1992. Gas geology. Beijing: Beijing: China coal industry publishing house, 4~33 (in Chinese).
- Written by Qingdao Institute of Chemical Technology. 2002. Chemistry and chemical engineering physical properties data manual (organic). Beijing: Chemical Press (in Chinese).
- Written by Qingdao Institute of Chemical Technology. 2002. Chemistry and chemical engineering physical properties data manual (containing inorganic). Beijing: Chemical Press (in Chinese).
- Yu Hongguan, Fan Weitang, Sun Maiyuan, Ye Jianping. 2004. Study on fitting models for methane isotherms adsorption of coals. Journal of China Coal Society, 29(4): 463~464.
- Yu Hongguan. 2005. Study of characteristics and prediction of CH₄, CO₂, N₂ and binary gas adsorption on coals and CO₂/CH₄ replacement. Shandong University of Science and Technology, 3~6, 29~43.
- Zhang Xiaodong. 2005. Adsorption response and its geochemical mechanism of coal classification extraction. China University of Mining & Technolgy, 118~126 (in Chinese).
- Zhou Shining, Lin Baiquan. 1997. The Theories on Existence from and flow of coalbed gases. Beijing: China coal industry publishing house, 95~105 (in Chinese).
- Zhou Yaping, Zhou Li. Study on the adsorption isotherms of supercritical hydrogen on activated carbon. Acta Physico-Chimica Sinica, 13(2): 119~126 (in Chinese).
- Zhao Zhigen, Tang Xiuyi. 2002. Discussion about Langmuir equation concerning methane adsorption by coal. Journal of Jiaozuo Institute of Technology (Natural Science), 21(1): 1~4 (in Chinese).

Models of Pure CO₂ and Pure CH₄ Adsorption on the Late Paleozoic Coals from the Kailuan Coalfield, Hebei, China

DAI Shifeng^{1,2)}, ZHANG Beibei²⁾, PENG Suping^{1,2)}, ZHANG Xiaodong³⁾, CHOU Chenlin⁴⁾

1) State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining & Technology,

Beijing, 100083; 2) Department of Resources and Earth Science, China University of Mining and

Technology, Beijing, 100083; 3) Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454003;

4) Illinois State Geological Survey, 615 East Peabody Drive, Champaign, IL 61820, USA

Abstract

Isothermal adsorption experiments of pure CO₂ and CH₄ on different coals in rank (the No. 11 Coal from the Linnancang Mine and the No. 9 Coal from the Majiagou Mine) from the Kailuan Coalfield of Hebei Province, China, have been studied. Four different models (Langmuir, BET, D-R, and D-A) were used to fit the experimental data of CO₂ and CH₄ adsorption and their fitting degree were investigated. The results showed that the adsorption capacity of the Majiagou coal ($R_{o, \text{ran}} = 1.21\%$) is higher than that of the Linnancang coal ($R_{o, \text{ran}} = 0.58\%$). The adsorption capacity of CO₂ is higher than that of CH₄ on the same coal under the same pressure. The adsorption isotherms of pure CO₂ and pure CH₄ on the Majiagou coal can be classified as Type I and their fitting errors of curves are very weak; thus the experimental data can be presented using the Langmuir isotherm. However, the adsorption of Linnancang coal is more complicated, and can be presented using D-A model because of its minimum error. Monolayer adsorption occurs during the adsorption of pure CO₂ and pure CH₄ on the No. 11 Coal and that of pure CH₄ on the No. 9 Coal.

Key words: Kailuan Coalfield; isothermal adsorption; models fitting; carbon dioxide; methane

