

煤中CO₂吸附相密度不同获取方法对比分析

谢俊超^{1*}, 刘会虎^{1#}, 丁海², 徐宏杰¹, 方惠京²

¹安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

²安徽省煤田地质局勘查研究院, 安徽 合肥

收稿日期: 2025年4月30日; 录用日期: 2025年5月31日; 发布日期: 2025年7月9日

摘要

碳捕集、利用与封存(CCUS)技术中, 明确煤中CO₂吸附相密度对掌握煤层中CO₂吸附机理和评估封存潜力至关重要。本研究选取淮北矿区祁东矿气煤煤样, 依据相关标准开展不同温度(36°C、42°C、48°C)下的高压等温吸附实验。采用吸附模型拟合法(优化后的Langmuir、BET、DA模型)和截距法对实验数据进行处理, 对比分析两种方法获取的CO₂吸附相密度。结果表明, 吸附模型拟合法中Langmuir和DA模型对煤样48°C下CO₂吸附过程拟合效果良好, 校正后的Langmuir模型拟合得到的CO₂吸附相密度为1.16 g/ml, DA模型为1.07 g/ml, BET模型不适用; 截距法得到的CO₂吸附相密度随温度升高从36°C的2.22 g/ml下降到48°C的1.19 g/ml。两种方法各有优劣, 吸附模型拟合法利于深入研究吸附机理, 截距法能快速获取数据和反映变化趋势, 实际应用中应按需选择。本研究为获取煤中CO₂吸附相密度提供了方法参考, 对CCUS技术在煤层封存领域的发展具有重要意义。

关键词

CO₂吸附相密度, 等温吸附实验, 吸附模型拟合, 截距法

Comparative Analysis of Different Methods for Obtaining CO₂ Adsorption Phase Density in Coal

Junchao Xie^{1*}, Huihu Liu^{1#}, Hai Ding², Hongjie Xu¹, Huijing Fang²

¹School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²Anhui Coal Geological Bureau Exploration and Research Institute, Hefei Anhui

Received: Apr. 30th, 2025; accepted: May 31st, 2025; published: Jul. 9th, 2025

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 谢俊超, 刘会虎, 丁海, 徐宏杰, 方惠京. 煤中 CO₂ 吸附相密度不同获取方法对比分析[J]. 矿山工程, 2025, 13(4): 659-665. DOI: 10.12677/me.2025.134074

Abstract

In carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technology, it is crucial to understand the density of CO₂ adsorption phases in coal to grasp the mechanism of CO₂ adsorption in coal seams and evaluate the potential for storage. This study selected gas-coal samples from Qidong Mine in the Huabei mining area and conducted high-pressure isothermal adsorption experiments at different temperatures (36°C, 42°C, 48°C) according to relevant standards. The experimental data were processed using the adsorption model fitting method (optimized Langmuir, BET, and DA models) and the intercept method, and the CO₂ adsorption phase densities obtained by both methods were compared. The results showed that the Langmuir and DA models performed well in fitting the CO₂ adsorption process at 48°C for the coal sample. The corrected Langmuir model yielded a CO₂ adsorption phase density of 1.16 g/ml, while the DA model gave 1.07 g/ml; the BET model was not applicable. The intercept method resulted in a CO₂ adsorption phase density that decreased from 2.22 g/ml at 36°C to 1.19 g/ml at 48°C. Each method has its advantages and disadvantages; the adsorption model fitting method facilitates in-depth research on adsorption mechanisms, while the intercept method can quickly obtain data and reflect trends. In practical applications, the choice should be made based on specific needs. This study provides a methodological reference for obtaining CO₂ adsorption phase densities in coal and is of significant importance for the development of CCUS technology in coal seam storage.

Keywords

CO₂ Adsorption Phase Density, Isothermal Adsorption Experiment, Adsorption Model Fitting, Intercept Method

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳捕集、利用与封存(CCUS)技术作为应对气候变化、促进低碳发展的核心策略,已经吸引了全球科研界的广泛关注。通过将CO₂注入深层煤层进行地质封存,我们不仅能够显著减少大气中的CO₂浓度,有效缓解全球变暖的严峻形势,还能借助驱替煤层中的甲烷,提高煤层气的开采效率,进而推动煤炭产业向低碳可持续发展的方向迈进[1]。明确CO₂吸附相密度对于掌握煤层中CO₂吸附控制的机理至关重要,同时也是评估CO₂地质封存潜力的关键因素。

以煤层气储层为研究对象,利用IS-100等温吸附仪进行吸附等温线测试,测定模拟储层条件下的吸附等温线参数,建立国内煤层气储层实验测试技术体系[2];在吸附模型拟合法领域,国内外学者取得了丰硕的研究成果。Langmuir模型作为经典的吸附模型,被广泛应用于描述煤对CO₂的吸附行为[3][4]。但随着研究的深入,发现Langmuir模型在描述高压和复杂条件下的吸附行为时存在不足[5]。为了弥补这一缺陷,学者们相继提出了一系列改进模型,如Dubinin-Astakhov(DA)模型、Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型等;在截距法研究方面,国内学者在借鉴国外经验的基础上,结合我国煤炭资源的特点,对该方法进行了优化和改进。通过对不同煤阶、不同孔隙结构的煤样进行大量实验,分析了截距法在我国煤炭体系中的适用性和局限性[6]-[8];此外,一些学者还将分子动力学模拟等方法引入吸附模型的研究中,从微观层面揭示吸附机理,采用蒙特卡罗模拟和分子动力学相结合的方法研究CO₂在储层中的吸附行为,为

模型的进一步优化提供了理论依据[9] [10]。基于热力学状态方程,结合吸附相的特定假设与边界条件,运用简化局部密度模型开展理论计算,通过推导与求解状态方程,系统探讨了不同孔隙结构中吸附相的密度分布特性[11] [12]。国外学者有运用机器学习模型来理解和预测 CO_2 在多孔碳上的吸附机制和吸附量,对模型进行了进一步的分析和解释,有助于深入理解 CO_2 的吸附过程,对研究机器学习方法获取吸附相密度有一定的借鉴意义[13]。本研究旨在深入剖析截距法和吸附模型拟合法在获取煤中 CO_2 吸附相密度时的对比分析,为实际工程应用和进一步的理论研究筛选出更为精准、可靠的方法。

2. 等温吸附实验

本研究选取淮北矿区祁东矿煤层样品作为试验对象,系统开展工业指标分析、显微组分鉴定及镜质体反射率测定等基础性参数测定工作,所选煤样煤阶为气煤,样品基本参数如表 1 所示。

Table 1. Characteristics and basic parameters of coal samples

表 1. 煤样特征及基本参数

采样地点	煤样	$R_{o,max}/\%$	煤体结构	工业分析/ $\%$			煤岩显微组分(质量分数)/ $\%$			
				V_{daf}	A_{ad}	M_{ad}	壳质组	镜质组	矿物	惰质组
淮北祁东矿	QD	0.76	碎裂煤	38.59	11.12	0.88	4.53	72.54	9.95	13.98

针对 QD 煤样,开展了在不同温度条件下的高压等温吸附实验。煤的 CO_2 等温吸附实验依据 GB/T 35210.2-2020 标准,采用重量法进行。依据 GB/T 474 国家标准,使用粉碎机将煤样破碎,并通过标准筛筛选出粒度在 0.180~0.425 mm 范围内的煤样,确保煤样量不少于 20 克。实验流程包括气密性检验、空白试验、预处理试验、浮力试验、吸附实验以及脱附试验六个环节。实验中使用的吸附质为纯度达到 99.99% 的 CO_2 气体,实验温度设定为 36 $^{\circ}\text{C}$ 、42 $^{\circ}\text{C}$ 、48 $^{\circ}\text{C}$ (考虑到每深入地层 200 米,地层温度大约上升 6 $^{\circ}\text{C}$),实验的最大压力设定为 20 MPa。QD 煤样的 CO_2 等温吸附曲线如图 1 所示。

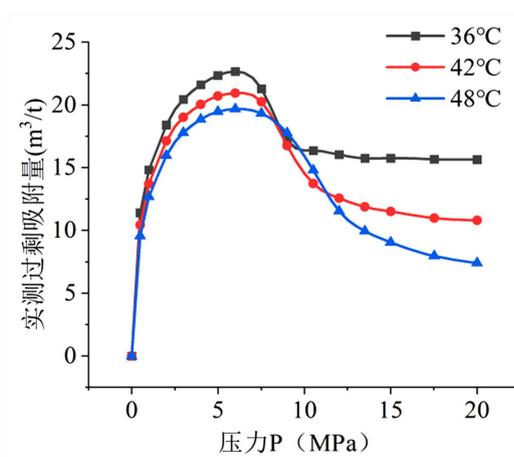


Figure 1. CO_2 isothermal adsorption curves of QD coal samples at different temperatures

图 1. QD 煤样不同温度下 CO_2 等温吸附曲线

根据图 1 所示, QD 煤样在 CO_2 吸附阶段的过剩吸附量在 36 $^{\circ}\text{C}$ 、42 $^{\circ}\text{C}$ 和 48 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,于 6.0 MPa 压力条件下均达到峰值拐点。进一步分析发现,在同一高压环境下,随着温度的逐渐升高, CO_2 的吸附量呈现出下降趋势。这一结果表明,温度的升高对于 CO_2 的吸附过程具有不利影响,因为高温条件会降低

煤样对 CO₂ 的吸附能力。

3. 方法与对比

3.1. 吸附模型拟合法

描述气体吸附的经典模型主要包含这几种形式：Langmuir 单层等温吸附模型、BET 多层等温吸附模型、Dubinin-Astakhov 微孔填充等温吸附模型。在煤层气研究中最常应用的是 Langmuir 单层等温吸附模型，其表达式为：

$$V = V_L \frac{P}{P_L + P} \quad (1)$$

其中 V 是系统压力 P 下的吸附量， V_L 为 Langmuir 气体体积， P_L 为 Langmuir 气体压力， P 为系统压力。

常用的吸附模型在描述煤中 CO₂ 吸附过程时存在着局限性，基于 Gibbs 吸附理论的测量原理，对经典 Langmuir 模型进行改进，通过引入修正因子 $(1 - \rho_g/\rho_a)$ ，将 CO₂ 吸附相密度纳入拟合优化范畴，从而构建了优化后的 Langmuir 模型[6]。为验证模型的有效性，选取 QD 煤样在 48℃ 条件下的 CO₂ 等温吸附实验数据作为样本，并运用经过优化的 Langmuir、BET、DA 模型进行拟合分析，分析结果如图 2 所示。

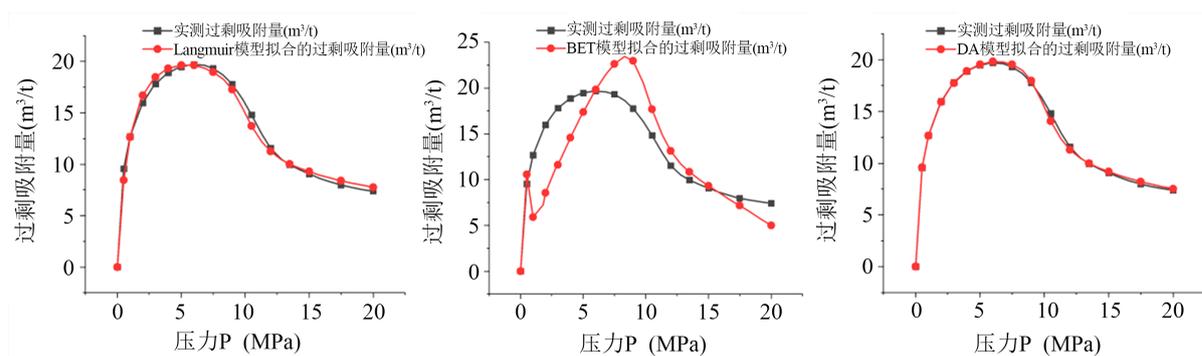


Figure 2. Fitted CO₂ excess adsorption amounts of QD coal samples at 48℃ by various models after optimized correction

图 2. 采用优化校正后各模型拟合 QD 煤样 48℃ 时 CO₂ 过剩吸附量

经相同校正处理的 Langmuir 和 DA 模型，其拟合曲线与 QD 煤样 CO₂ 过剩吸附量实测值基本重合，拟合效果较好，表明 Langmuir 和 DA 模型能够有效描述 QD 煤中 CO₂ 的吸附过程；经过校正处理后的 BET 模型，其拟合曲线与 QD 煤样 CO₂ 过剩吸附量实测值存在显著差异，说明 BET 模型不适用于描述 QD 煤中 CO₂ 的吸附过程。

微观上，煤表面有特定吸附中心，CO₂ 分子在此吸附。低压时，CO₂ 分子优先占据这些中心，压力增加，吸附位点被填满，吸附量达到饱和后不再增加，符合 Langmuir 模型特征。该模型适用于单分子层吸附和表面相对均匀的体系。

煤的微孔结构具有大量吸附空间，CO₂ 分子与微孔壁间存在强范德华力。压力升高时，CO₂ 分子填充微孔，吸附量增加。DA 模型准确描述微孔填充过程，反应吸附行为。适用于微孔吸附主导体系，能描述吸附质在微孔中的吸附过程。

在实际的 CO₂ 吸附体系中，CO₂ 分子与煤表面的相互作用主要集中在单层吸附和微孔填充上，多层吸附的贡献极小。BET 模型中关于多层吸附的假设与实际情况不符，使得该模型在描述煤中 CO₂ 吸附过程时出现偏差，不能准确反映吸附量随压力的变化关系。

根据吸附模型拟合方法得到的 QD 煤样在 48℃ 条件下的 CO₂ 吸附相密度数据如表 2 所示。经过校正

处理后, Langmuir 模型拟合得到的 CO₂ 吸附相密度数值显著高于 DA 模型拟合结果; 而校正后的 BET 模型拟合结果与其他模型相比, 表现出较大的差异性。

Table 2. The CO₂ adsorption phase density of QD coal samples was fitted by each model at 48°C

表 2. 各模型拟合 QD 煤样 48°C 下 CO₂ 吸附相密度

项目	校正的 Langmuir model	校正的 BET model	校正的 DA model
CO ₂ 吸附相密度/(g·ml ⁻¹)	1.16	0.84	1.07

3.2. 截距法

截距法通过处理和分析吸附等温线数据, 实现了参数求解过程的简化, 为吸附过程的深入理解提供了科学依据。该方法利用线性关系, 使得吸附相密度参数的求解更为便捷。本研究基于 QD 煤样实验数据, 采用截距法, 揭示了 CO₂ 过剩吸附量与自由相密度之间的关系, 结果如图 3 所示。

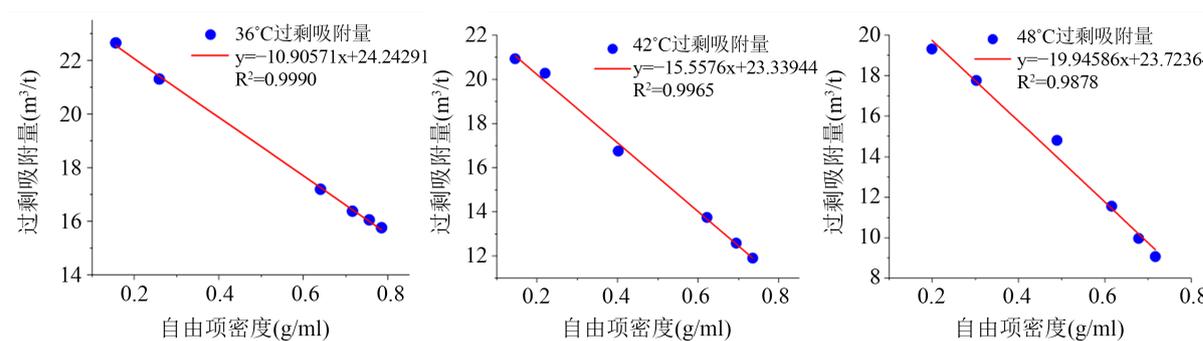


Figure 3. The relationship between CO₂ excess adsorption capacity and CO₂ free phase density in QD coal samples

图 3. QD 煤样 CO₂ 过剩吸附量与 CO₂ 自由项密度的关系

根据截距法测定的数据, 表 3 展示了 CO₂ 在吸附相中的密度变化。研究发现, 当温度由 36°C 升高至 48°C 时, CO₂ 的吸附相密度从 2.22 g/ml 显著降低至 1.50 g/ml, 总变化量达到 1.19 g/ml。该结果表明, 随着温度的提升, 二氧化碳在吸附相中的密度呈现下降趋势, 从而揭示了温度升高对二氧化碳吸附过程的不利影响。

Table 3. CO₂ adsorption parameters of QD coal samples obtained by the intercept method

表 3. 截距法得到的 QD 煤样 CO₂ 吸附参数

项目	36°C	42°C	48°C
CO ₂ 吸附相密度/(g·ml ⁻¹)	2.22	1.50	1.19
CO ₂ 吸附相体积/(ml)	10.9057	15.5576	19.9459
饱和吸附量/(ml·g ⁻¹)	24.2429	23.3394	23.7236

3.3. 模型拟合法与截距法对比分析

从获取的吸附相密度结果来看, 吸附模型拟合法中, 校正后的 Langmuir 模型和 DA 模型对 QD 煤样 48°C 下 CO₂ 吸附过程拟合效果较好, 且二者得到的吸附相密度较为接近, 校正后的 Langmuir 模型拟合得到的 CO₂ 吸附相密度为 1.16 g/ml, DA 模型为 1.07 g/ml, 而校正后的 BET 模型拟合结果与前两者差异较大, 为 0.84 g/ml, 不适用于描述 QD 煤中 CO₂ 的吸附过程。

截距法得到的 48℃ 下 CO₂ 吸附相密度为 1.19 g/ml, 与吸附模型拟合法中较优的 Langmuir 和 DA 模型结果相近, 但截距法随温度变化呈现出更明显的规律性, 从 36℃ 的 2.22 g/ml 下降到 48℃ 的 1.19 g/ml, 直观反映出温度对吸附相密度的影响。

在方法维度上, 吸附模型拟合法基于理论模型, 通过拟合实验数据来确定吸附相的密度。不同的模型具有其特定的假设条件和适用范围, 因此必须依据具体情况选择合适的模型。截距法则通过处理吸附等温线数据, 利用过剩吸附量与自由相密度之间的线性关系间接求得吸附相的密度, 其过程相对直观且简便。然而, 吸附模型拟合法在深入分析吸附机理、考虑多种因素对吸附作用的影响方面展现出其独特优势, 能够从微观角度阐释吸附过程; 而截距法尽管操作简便, 但对数据的依赖性较高, 且在本质上解释吸附现象方面存在局限。

在实际应用中, 若需深入探究吸附过程的微观机制, 并考虑复杂条件对吸附的影响, 吸附模型拟合法更为适宜, 可选择拟合效果优良的 Langmuir 或 DA 模型; 若仅需迅速获得吸附相密度的大致数值、了解温度等单一因素对其影响趋势, 截距法能更高效地满足需求。

4. 结论

在吸附模型拟合法中, 经校正处理后的 Langmuir 模型和 DA 模型对 QD 煤样 48℃ 下 CO₂ 吸附过程拟合效果良好, 能够有效描述其吸附过程, 且拟合得到的吸附相密度较为可靠; 校正后的 BET 模型不适用于描述该煤样中 CO₂ 的吸附过程。煤中 CO₂ 的吸附主要以单层吸附与微孔填充两种形式, 不存在多层吸附形式。

采用截距法对吸附等温线数据进行解析, 能够精确地测定吸附相的密度。该方法揭示了温度上升导致吸附相密度下降的直接关系, 从而客观地反映了温度对 CO₂ 吸附相密度的影响。由于截距法的实施过程简便, 它不仅易于操作, 而且能够揭示出吸附相密度随温度变化的规律性, 为研究者提供了重要的实验数据, 有助于深入理解吸附现象背后的科学原理。

对比两种方法, 吸附模型拟合法在探究吸附机理方面优势明显, 适用于深入研究复杂吸附过程; 截距法更侧重于快速获取吸附相密度数据和展现其随单一因素的变化趋势。在实际工程应用和理论研究中, 应根据具体需求选择合适的方法来获取煤中 CO₂ 吸附相密度。

基金项目

国家自然科学基金项目(42277483, 42472228), 2023 年安徽省重大基础研究项目(2023z04020001), 安徽省公益性地质工作项目(2023-g-1-21, 2021-g-2-14)。

参考文献

- [1] 桑树勋, 袁亮, 刘世奇, 等. 碳中和地质技术及其煤炭低碳化应用前瞻[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1430-1451.
- [2] 侯瑞云. 煤储层的孔隙度、相对渗透率特征及其测定方法[J]. 石油实验地质, 1996, 18(3): 331-335.
- [3] 盛茂, 李根生, 陈立强, 等. 页岩气超临界吸附机理分析及等温吸附模型的建立[J]. 煤炭学报, 2014, 39(S1): 179-183.
- [4] 赵龙, 秦勇, 杨兆彪, 等. 煤中超临界甲烷等温吸附模型研究[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(5): 753-760.
- [5] 杨靖浩, 刘会虎, 张琨, 等. 低渗煤中 N₂ 吸附模型适用性分析[J]. 中国煤炭地质, 2023, 35(9): 27-32.
- [6] 刘会虎, 范正谱, 徐宏杰, 等. 煤层甲烷吸附相密度、吸附模型、吸附机理的再认识[J]. 煤炭学报, 2023, 48(10): 3806-3817.
- [7] 杨琴, 黄亮, 周文, 等. 深层页岩伊利石孔隙中甲烷吸附相密度特征[J]. 断块油气田, 2023, 30(5): 799-807.
- [8] 张明杰, 刘浩, 贾天让, 等. 颗粒煤超临界态甲烷吸附相密度特征研究[J]. 煤田地质与勘探, 2021, 49(5): 105-113.

-
- [9] 朱宇, 陆小华, 丁皓, 等. 分子模拟在化工应用中的若干问题及思考[J]. 化工学报, 2004, 55(8): 1213-1223.
- [10] 刘欣, 顾宜. 高分子科学中的计算机模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 28-31.
- [11] 王帅峰, 韩思杰, 桑树勋, 等. 煤层亚临界/超临界 CO₂ 吸附特征与封存模式[J]. 天然气工业, 2024, 44(6): 152-168.
- [12] 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[J]. 石油科学通报, 2020, 5(1): 78-92.
- [13] Namdeo, S., Srivastava, V.C. and Mohanty, P. (2023) Machine Learning Implemented Exploration of the Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide onto Porous Carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, **647**, 129-141.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.052>