

文章编号: 0253-9993(2009)05-0577-06

河北开滦矿区晚古生代煤对 CH_4/CO_2 二元气体等温吸附特性

代世峰^{1,2}, 张贝贝², 朱长生³, 曾荣树⁴

(1. 中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国矿业大学(北京)资源与地球科学系, 北京 100083; 3. 重庆地质矿产研究院, 重庆 400042; 4. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘 要: 研究了开滦矿区不同变质程度煤对不同配比 CH_4/CO_2 二元气体等温吸附特性, 用扩展 Langmuir 方程的推论计算了 CH_4/CO_2 二元气体各组分在吸附相中的浓度, 并分析了其变化特征, 表明: 煤对 CH_4/CO_2 二元气体的吸附并不是对纯 CH_4 和纯 CO_2 的独立吸附, 而是 2 种气体的竞争吸附, 混合气体中 CO_2 含量越高, 总吸附量越大. 在开滦矿区煤对 CH_4/CO_2 二元气体的吸附过程中, 利于 CO_2 吸附的条件是高 CO_2 组分浓度和高压; 中等变质程度煤利于 CH_4 吸附的条件是高 CH_4 组分浓度和高压, 而低变质程度煤是相对的低 CH_4 组分浓度和高压. 研究区低变质程度煤对 CH_4 的竞争吸附大于其对 CO_2 的竞争吸附, 并不适合 CO_2 -ECBM 技术的实施; 中等变质程度煤对 CO_2 的竞争吸附优于对 CH_4 的竞争吸附, 适于 CO_2 -ECBM 技术的实施.

关键词: 开滦矿区; 二元气体; 等温吸附; 吸附相; 竞争吸附

中图分类号: P618.11 文献标识码: A

Isothermal adsorption of CH_4/CO_2 mixed gas for the late Paleozoic coals from the Kailuan coalfield of Hebei Province

DAI Shi-feng^{1,2}, ZHANG Bei-bei², ZHU Chang-sheng³, ZENG Rong-shu⁴

(1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Department of Resources and Earth Science, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China; 4. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The characteristics for isothermal adsorption of CH_4/CO_2 for two coals of different 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 were studied. The abundance and variation of each gas in the adsorption phase were analyzed using the extended-Langmuir equation. The results show that the adsorption of CH_4/CO_2 mixed gas is a competitive adsorption rather than an independent adsorption of pure CH_4 and pure CO_2 . The more CO_2 abundance in the CH_4/CO_2 mixed gas, the more the total amount of mixed gas being adsorbed. The favorable condition for the CO_2 adsorption in the mixed gas is the relatively high CO_2 abundance and high pressure. The favorable conditions for the CH_4 adsorption in the mixed gas for the two coals with medium and low rank are relatively high and low CH_4 abundance, respectively. The coal of low rank showed a stronger CH_4 adsorption than that of CO_2 and the coal of medium rank has a contrary adsorption of the mixed gas, indicating that the latter rather than the former is CO_2 -ECBM suitable coal.

Key words: Kailuan coalfield; binary-component gas; adsorption isotherm; adsorption phase; competitive adsorption

收稿日期: 2008-05-27 责任编辑: 王婉洁

基金项目: 欧盟第六框架计划课题; 国家重点基础研究发展计划(973)基金资助项目(2006CB202201)

作者简介: 代世峰(1970—), 男, 山东日照人, 教授, 博士生导师. Tel: 010-62341868, E-mail: dsfcumtb@vip.163.com

煤层气中除 CH_4 外, 还含有 N_2 , CO_2 和重烃等气体, 这些非 CH_4 的气体含量虽小, 但对煤层气的吸附行为产生明显的影响^[1]. 为了准确估算煤层气资源量、预测采收率和正确评价煤储层特征, 有必要对混合气体吸附特性进行研究. 另外, 随着向煤层中注入 CO_2 来提高煤层气采收率 (CO_2 -ECBM) 和煤层储存 CO_2 气体以减少大气中温室气体技术的研究发展, 一些学者研究了煤对 CH_4/CO_2 二元气体吸附特征^[1-4]. 因此, 开展煤对 CH_4/CO_2 二元气体的吸附特征的研究, 不仅可以为煤层气开发提供基本经济评价资料, 而且能为 CO_2 -ECBM 技术的可行性及计算煤层气采收率和 CO_2 埋存量提供理论基础.

1 样品的选择与实验

开滦矿区由开平和蓟玉两煤田组成, 共约 10 余个井田, 含煤地层为上石炭统的开平组 (C_{2k}) 和赵各庄组 (C_{2zh})、下二叠统的大苗庄组 (P_{1d}). 含煤 15~20 余层, 煤层总厚 20~28 m, 主要可采煤层为上石炭统赵各庄组的煤 5, 6, 7, 8, 9 和下二叠统大苗庄组的煤 11, 12. 矿区构造以断裂破坏为主, 并有明显的岩浆活动. 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 (简称为 LNC-11) 和开平煤田中的马家沟矿 9 号煤层 (简称为 MK-9) 为研究对象, 其中, 11 号煤层属于下二叠统大苗庄组, 属于低变质程度长焰煤, 为低灰低硫煤; 9 号煤层属于上石炭统赵各庄组, 属中等变质程度肥焦煤, 为中灰低硫煤. 对这 2 个煤样进行了煤的工业分析和镜质组反射率的测定, 11 号和 9 号煤层 M_{ad} , A_d , $S_{t,d}$, V_{daf} , $R_{o,r}$ 分别为 3.57%, 0.66%; 9.23%, 16.58%; 0.67%, 0.93%; 38.88%, 24.35%; 0.58%, 1.21%.

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%). 在 40 °C 下先进行纯 CH_4 和纯 CO_2 气体吸附实验, 然后进行其二元混合气体 (83.08% CH_4 + 16.92% CO_2 , 67.61% CH_4 + 32.39% CO_2 , 47.14% CH_4 + 52.86% CO_2 和 19.18% CH_4 + 80.82% CO_2) 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, 每一个压力点达到平衡的时间约 24 h, 然后再增压到下一个压力点. 同时, 为了研究二元气体 (CH_4/CO_2) 等温吸附实验过程中气体组分的分馏效应, 在每一个压力平衡点上, 除了测量混合气体的平衡压力外, 还采用气相色谱法测定了平衡压力下游离相中气体组分浓度.

2 结果与讨论

2.1 吸附特性

林南仓矿 11 号煤和 马家沟矿 9 号煤对纯 CH_4 和纯 CO_2 及其二元混合气体等温吸附曲线和 Langmuir 常数如图 1 和表 1. 可以看出:

(1) 中等煤化程度的 9 号煤和低煤化程度的 11 号煤对 CH_4/CO_2 二元混

和气体的吸附等温线都具有 I 型特征. 在等压条件下, 9 号煤对纯气体和混合气体的吸附能力大于 11 号煤. 总体上, 两煤样对 CH_4/CO_2 二元混合气体的吸附量介于吸附纯 CO_2 和纯 CH_4 间, 混合气体中 CO_2 含量越多, 总吸附量越多. 但在压强大于 2.2 MPa 时, 11 号煤对混合气体 (19.18% CH_4 + 80.82% CO_2) 的

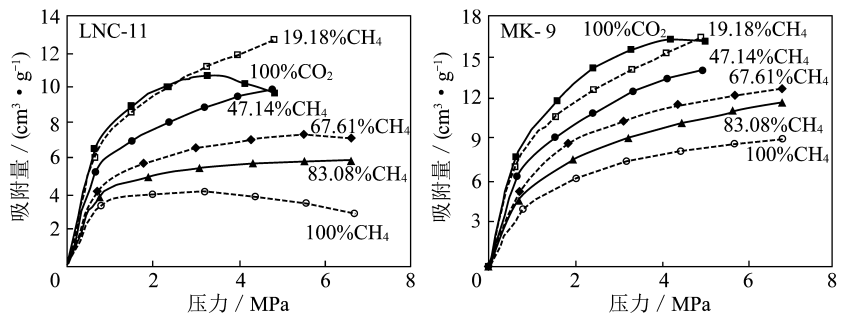


图 1 11 号煤 (LNC-11) 和 9 号煤 (MK-9) 吸附等温曲线

Fig. 1 CO_2 and CH_4 adsorption isotherms and their binary mixture of the No. 11 and No. 9 coal

表1 煤对气体吸附的 Langmuir 吸附常数

Table 1 The Langmuir constants of gasses adsorption on the two coals

实验气体组成	11号煤(LNC-11)		9号煤(MK-9)	
	V _L /(cm ³ ·g ⁻¹)	p _L /MPa	V _L /(cm ³ ·g ⁻¹)	p _L /MPa
纯 CH ₄	3.65	0.03	10.88	1.44
83.08% CH ₄ + 16.92% CO ₂	6.29	0.49	14.15	1.63
67.61% CH ₄ + 32.39% CO ₂	8.09	0.67	14.89	1.36
47.14% CH ₄ + 52.86% CO ₂	11.79	0.96	17.69	1.35
19.18% CH ₄ + 80.82% CO ₂	14.89	1.04	20.21	1.32
纯 CO ₂	10.88	0.27	20.22	0.99

吸附量大于对纯 CO₂ 的吸附量；在高压下，即压强大于 5 MPa 时，9 号煤对配比 19.18% CH₄ + 80.82% CO₂ 混合气体的吸附量和 11 号煤对配比 47.14% CH₄ + 52.86% CO₂ 混合气体的吸附量均呈现大于纯 CO₂ 吸附量的趋势。可见，煤对 CH₄/CO₂ 二元气体的吸附并不是对纯 CH₄ 和纯 CO₂ 的独立吸附，而是

2 种气体的竞争吸附；在相同压力下，并不是所有的煤对纯 CO₂ 的吸附量都大于 CH₄/CO₂ 二元混和气体的吸附量。

(2) 9 号煤对混合气体的 Langmuir 体积常数 V_L 介于纯 CH₄ 和纯 CO₂ 之间，这是由煤对 CO₂ 吸附能力大于对 CH₄ 吸附能力造成的；11 号煤则出现了复杂的情况，即二元气体 (47.14% CH₄ + 52.86% CO₂ 和 19.18% CH₄ + 80.82% CO₂) 的 V_L 值大于纯 CO₂ 气体的 V_L。两煤样的 Langmuir 压力常数 p_L 也没有共同规律可寻，11 号煤的混合气体的 p_L 值要比纯气体 p_L 的大，而 9 号煤的 p_L 除配比 83.08% CH₄ + 16.92% CO₂ 混合气体外，其它配比的 p_L 介于纯 CO₂ 和纯 CH₄ 之间。造成以上现象的原因可能是由于 V_L 和 p_L 不但受实验条件的影响，还要受煤的性质、煤的组成和煤阶等因素的影响。

2.2 二元混合气体吸附相组分的吸附特性

吸附相中二元气体各组分的浓度，可利用扩展 Langmuir 方程的推论^[3]计算，即 $\alpha = (x/y)_i / (x/y)_j$ ，其中， α 为分离因子； x_i, x_j 分别为在吸附相中组分 i 和 j 的体积分数； y_i, y_j 为在游离相中组分 i 和 j 的体积分数，并且满足 $\sum_{i=1}^2 x_i = 100\%$ ， $\sum_{i=1}^2 y_i = 100\%$ ，经推导^[5]，分离因子 α 还可以表示为 $\alpha = (V_L/p_L)_i / (V_L/p_L)_j$ ，其中，V_{L_i}, V_{L_j} 为气体 i 和 j 的 Langmuir 体积；p_{L_i}, p_{L_j} 是气体 i 和 j 的 Langmuir 压力。

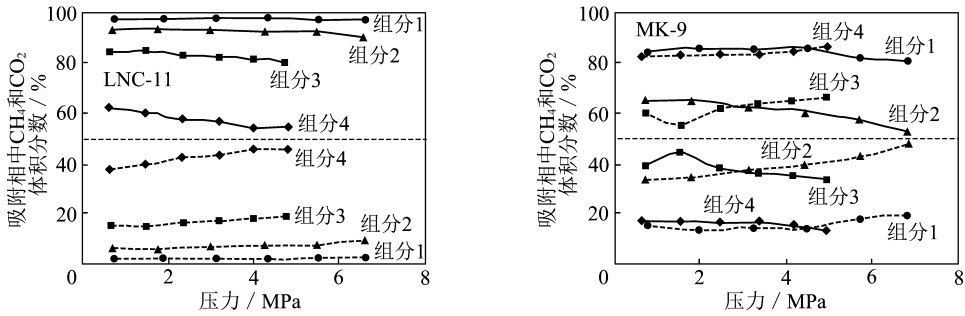
根据以上各式计算出二元气体等温吸附实验时各气体组分在吸附相中的浓度 (表 2)，同时可绘制出 CH₄/CO₂ 二元气体各组分浓度随压力的变化曲线 (图 2)。可以看出：

表2 在不同压力下 CO₂ 和 CH₄ 二元气体等温吸附实验中吸附相组分浓度

Table 2 CO₂ and CH₄ binary gas adsorbed phase concentration during adsorption on two coals under different press

气体组分	测试项目	计算数据											
		LNC	MK	LNC	MK	LNC	MK	LNC	MK	LNC	MK	LNC	MK
83.08% CH ₄ + 16.92% CO ₂ (组分 1)	平衡压力/MPa	0.71	0.73	1.89	1.94	3.09	3.21	4.31	4.48	5.49	5.70	6.59	6.82
	CH ₄ 体积分数/%	97.89	84.44	97.94	86.22	97.95	85.66	97.78	85.75	97.48	82.06	97.22	80.84
	CO ₂ 体积分数/%	2.11	15.56	2.06	13.78	2.05	14.34	2.22	14.25	2.52	17.94	2.78	19.16
67.61% CH ₄ + 32.39% CO ₂ (组分 2)	平衡压力/MPa	0.70	0.71	1.78	1.83	2.98	3.12	4.23	4.42	5.49	5.07	6.59	6.82
	CH ₄ 体积分数/%	93.37	65.97	93.86	65.54	93.28	62.68	92.71	60.98	92.50	57.34	90.42	52.60
	CO ₂ 体积分数/%	6.63	34.03	6.14	34.46	6.72	37.32	7.29	39.02	7.50	42.66	9.58	47.40
47.14% CH ₄ + 52.86% CO ₂ (组分 3)	平衡压力/MPa	0.66	0.69	1.49	1.53	2.33	2.44	3.16	3.34	3.93	4.12	4.75	4.95
	CH ₄ 体积分数/%	84.44	39.66	85.09	44.54	83.60	37.76	82.74	36.21	82.25	35.28	80.75	33.82
	CO ₂ 体积分数/%	15.56	60.34	14.91	55.46	16.40	62.24	17.26	63.79	17.75	64.72	19.25	66.18
19.18% CH ₄ + 80.82% CO ₂ (组分 4)	平衡压力/MPa	0.61	0.61	1.48	1.54	2.35	2.44	3.20	3.37	3.98	4.15	4.81	4.93
	CH ₄ 体积分数/%	62.07	17.24	60.40	17.04	57.62	16.58	56.71	16.28	54.29	15.06	54.53	13.30
	CO ₂ 体积分数/%	37.93	82.76	39.60	82.96	42.38	83.42	43.29	83.72	45.71	84.94	45.47	86.70

注：LNC 为林南仓矿 11 号煤；MK 为马家沟矿 9 号煤。

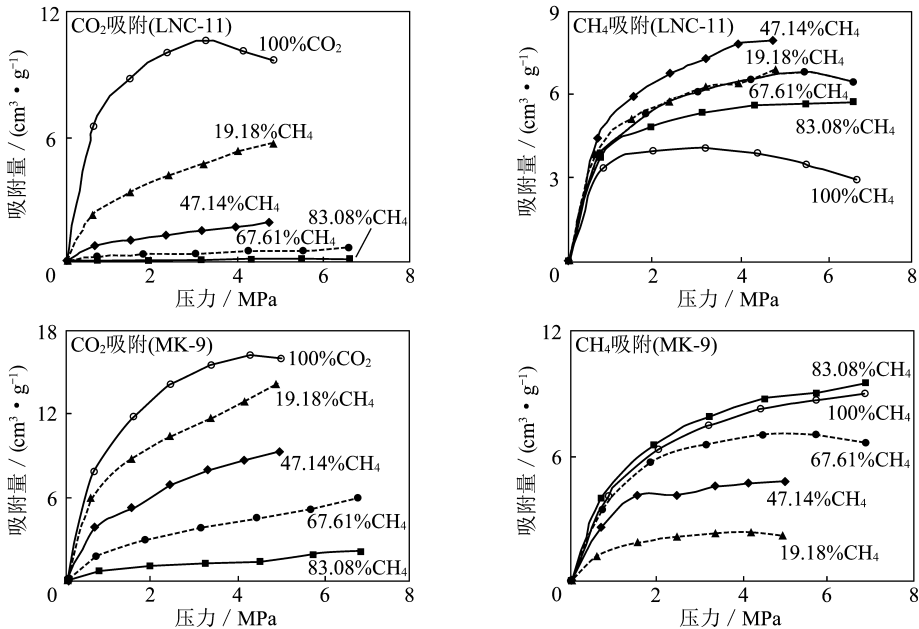
图2 不同配比 CH_4/CO_2 二元气体吸附相浓度对比Fig. 2 Comparison between adsorption gas concentration in different proportion of CH_4/CO_2 binary mixture

实线表示 CH_4 体积分数；虚线表示 CO_2 的体积分数

(1) 对马家沟矿9号煤而言, CO_2 在竞争吸附中占优势, 随着吸附实验的进行, 吸附相中 CO_2 浓度逐渐增加, CH_4 的浓度逐渐降低, 这与煤对 CO_2 的吸附能力强于煤对 CH_4 的吸附能力^[6-8]是一致的。

(2) 对于林南仓矿11号煤, 在 CH_4 含量占优势时, 吸附相中 CO_2 浓度和 CH_4 的浓度变化很小, CO_2 在二元气体竞争吸附时并没有占优势; 另一方面, 在 CO_2 含量占优势时, 林南仓矿11号煤吸附相中出现了 CO_2 的浓度比 CH_4 的浓度低的反常现象, 也就是说, 在 CO_2 中混入 CH_4 会“阻碍”煤对 CO_2 的吸附和“促进”对 CH_4 的吸附, 这和一些研究者^[1-4,9-10]得出的结论并不一致。

为进一步了解 CH_4/CO_2 二元气体的吸附特性, 绘制了吸附相中 CH_4 和 CO_2 的吸附等温线. 由于得到了 CH_4/CO_2 二元气体中 CH_4 和 CO_2 气体组分在吸附相中的浓度, 从而可计算二元气体等温吸附实验的 CH_4 和 CO_2 的吸附量, CH_4/CO_2 二元气体等温吸附实验 CH_4 和 CO_2 的吸附等温线见图3, 可以看出:

图3 11号煤和9号煤对 CH_4 和 CO_2 等温吸附曲线Fig. 3 Adsorption isotherms of CH_4 and CO_2 of the No. 11 coal and the No. 9 coal

(1) 在相同压力下, 马家沟矿9号煤和林南仓矿11号煤对混合气体中 CO_2 的吸附量总小于纯 CO_2 吸附量. 除了配比 83.08% CH_4 + 16.92% CO_2 混合气体外, 马家沟矿9号煤对混合气体中 CH_4 的吸附量也小于纯 CH_4 的吸附量, 且 CH_4 浓度越高, 煤对其吸附量也越高. 林南仓矿11号煤则出现了反常的情况, 即对混合气体中 CH_4 的吸附量大于对纯 CH_4 的吸附量, 也就是说, CO_2 气体的混入到体系中可促进11号煤

对 CH₄ 的吸附, 且 CH₄ 相对浓度越高, 煤对其吸附量越低. 这与许多学者^[1,3-4,10] 的结论是不一致的, 原因可能与林南仓矿 11 号煤的性质、煤的组分和煤阶等因素有关.

(2) 马家沟矿 9 号煤和林南仓矿 11 号煤对混合气体中 CO₂ 的吸附能力随压力的增加而增加, 在相同压力下, CO₂ 浓度越高, 吸附能力越大, 且随压力的升高, 吸附能力显著增强. 两煤对混合气体中 CH₄ 的吸附能力总体上有随压力的增加而增高的趋势. 由以上讨论得出, 在煤对 CH₄/CO₂ 二元气体的吸附过程中, 9 号煤和 11 号煤利于 CO₂ 吸附的条件是高组分浓度和高压, 9 号煤利于 CH₄ 吸附的条件是高组分浓度和高压, 11 号煤利于 CH₄ 吸附的条件是相对低组分浓度和高压.

(3) 11 号煤对 CH₄ 的吸附量始终大于对 CO₂ 的吸附量; 而 9 号煤在相同条件下哪种气体的含量占优势, 哪种气体的吸附量就大. 从 CH₄/CO₂ 二元混和气体吸附特性可得知, 林南仓矿 11 号煤对 CH₄ 的竞争吸附大于其对 CO₂ 的竞争吸附, 所以它并不适合 CO₂-ECBM 技术的实施. 马家沟矿 9 号煤对 CO₂ 的竞争吸附优于对 CH₄ 的竞争吸附, 适于 CO₂-ECBM 技术的实施.

2.3 二元气体等温吸附的相分离图

根据实验数据和计算的数据, 可得到 CH₄/CO₂ 二元气体在游离相和吸附相之间的相分离图 (图 4). 由图 4 和以上讨论可进一步看出林南仓矿 11 号煤和马家沟矿 9 号煤对 CH₄/CO₂ 二元气体吸附的特性:

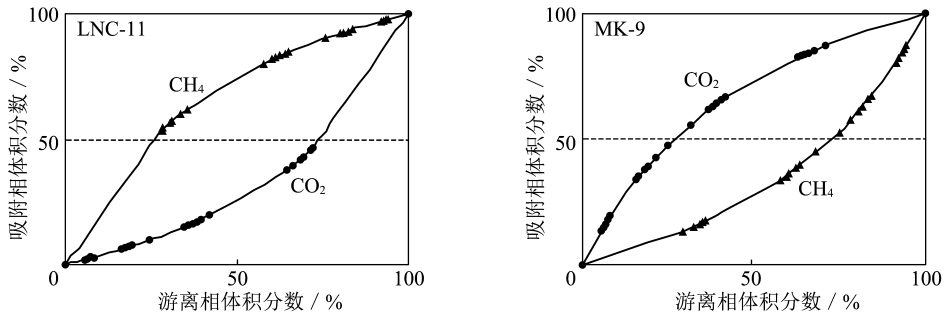


图 4 CH₄/CO₂ 二元气体的组分分割相图

Fig. 4 Segmentation phase of CH₄/CO₂ binary gas

(1) 随着游离相中 CH₄ 或 CO₂ 组分的体积分数增加, 11 号煤和 9 号煤都使得吸附相中相应组分的体积分数增加, 但是, 这种变化是非线性的. 这是由 CH₄ 和 CO₂ 同处于一个游离-吸附相系统中且在煤中的竞争吸附率的不同造成的.

(2) 11 号煤和 9 号煤在 CH₄/CO₂ 二元混和气体的组分分割相图中表现出了明显的不同, 即 2 图中 CH₄ 和 CO₂ 的凸凹情况完全相反. 9 号煤在 CH₄/CO₂ 二元混和体系中的 CH₄ 分割曲线始终在 CO₂ 下方, 这是由煤对 CO₂ 的竞争吸附大于对 CH₄ 的竞争吸附造成的, CO₂ 优先在煤中吸附, 并趋于饱和, 当 CO₂ 组分的吸附趋于饱和而使得竞争吸附开始变慢时, 吸附能力较弱 CH₄ 的组分的竞争吸附就相对增加了; 11 号煤在 CH₄/CO₂ 二元混和体系中的 CH₄ 分割曲线始终在 CO₂ 上方, 这是由煤对 CH₄ 的竞争吸附大于对 CO₂ 的竞争吸附, CH₄ 优先在煤中吸附, 并趋于饱和, 当 CH₄ 组分的吸附趋于饱和而使得竞争吸附开始变慢时, CO₂ 组分的竞争吸附就相对增加了, 虽然 CO₂ 组分的竞争吸附增加了, 但还是没有 CH₄ 的竞争能力强.

3 结 论

(1) 煤对 CH₄/CO₂ 二元气体的吸附并不是对纯 CH₄ 和纯 CO₂ 的独立吸附, 而是 2 种气体的竞争吸附, 混合气体中 CO₂ 含量越多, 总吸附量越多; 在相同压力下, 并不是所有的煤对纯 CO₂ 的吸附量都大于 CH₄/CO₂ 二元混和气体的吸附量.

(2) 在煤对 CH₄/CO₂ 二元气体的吸附过程中, 马家沟矿 9 号煤和林南仓矿 11 号煤利于 CO₂ 吸附的条件是高组分浓度和高压; 9 号煤利于 CH₄ 吸附的条件是高组分浓度和高压, 11 号煤利于 CH₄ 吸附

的条件是低组分浓度和高压力。

(3) 在 CH_4/CO_2 二元气体中, 林南仓矿 11 号煤对 CH_4 的吸附量始终大于对 CO_2 的吸附量; 而马家沟矿 9 号煤在相同条件下哪种气体的含量占优势, 哪种气体的吸附量就大。从 CH_4/CO_2 二元混和气体吸附特性中可得知, 11 号煤对 CH_4 的竞争吸附大于其对 CO_2 的竞争吸附, 所以它并不适合 CO_2 - ECBM 技术的实施; 9 号煤对 CO_2 的竞争吸附优于对 CH_4 的竞争吸附, 适于 CO_2 - ECBM 技术的实施。

(4) 林南仓矿 11 号煤和马家沟矿 9 号煤在 CH_4/CO_2 二元混和气体的组分分割相图中表现出了明显的不同, 即两图中 CH_4 和 CO_2 的凸凹情况完全相反, 这是由煤对二元气体的竞争吸附的强弱不同而形成的。

参考文献:

- [1] 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 [J]. 地球科学 - 中国地质大学学报, 2004, 29 (2): 220 - 223.
Tang Shuheng, Tang Dazhen, Yang Qi. Binary-component gas adsorption isotherm experiments and their significance to exploitation of coalbed methane [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2004, 29 (2): 220 - 223.
- [2] Harpalani S, Pariti U M. Study of coal sorption isotherms using a multicomponent gas mixture [A]. The University of Alabama. Proceedings of the 1993 International Coalbed Methane Symposium [C]. Tuscaloosa: 1993: 151 - 160.
- [3] 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.
- [4] 于洪观, 范维唐, 孙茂远, 等. 煤对 CH_4/CO_2 二元气体等温吸附特性及其预测 [J]. 煤炭学报, 2005, 30 (5): 618 - 622.
Yu Hongguan, Fan Weitang, Sun Maoyuan, et al. Characteristics and predictions for adsorption isotherms of methane/carbon dioxide binary gas on coals [J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30 (5): 618 - 622.
- [5] Arri L E, Yee D, Morgan W D, et al. Modeling coalbed methane production with binary gas sorption [A]. SPE Rocky Mountain Regional Meeting and Exhibition [C]. Casper: SPE., 1992: 18 - 21, 459 - 472.
- [6] 周世宁, 林柏泉. 煤层瓦斯赋存与流动理论 [J]. 北京: 煤炭工业出版社, 1997: 95 - 105.
Zhou Shining, Lin Baiquan. The theories on existence from and flow of coalbed gases [J]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 1997: 95 - 105.
- [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 [J]. Energy & Fuels, 2005, 19: 659 - 724.
- [8] 马志宏, 郭勇义, 吴世跃. 注入二氧化碳及氮气驱替煤层气机理的实验研究 [J]. 太原理工大学学报, 2001, 32 (4): 335 - 336.
Ma Zhihong, Guo Yongyi, Wu Shiyue. An experimental study of mechanism of exploiting coal-bed methane by injecting carbon dioxide or nitrogen [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2001, 32 (4): 335 - 336.
- [9] Hall F E, Zhou Chunhe. Adsorption of pure methane, nitrogen, and carbon dioxide and their binary mixture on wet Fruitland coal [A]. The 1994 Eastern Regional Conferences and Exhibition Held in Charleston [C]. USA, 1994.
- [10] Busch A, Krooss B M, Gensterblum Y, et al. High-pressure adsorption of methane, carbon dioxide and their mixtures on coals with a special focus on the preferential sorption behavior [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 78 - 79: 671 - 674.