

文章编号: 0253 - 9993 (2005) 05 - 0618 - 05

煤对 $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ 二元气体等温吸附特性及其预测

于洪观¹, 范维唐², 孙茂远³, 叶建平³

(1. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510; 2. 中国煤炭工业协会, 北京 100713; 3. 中联煤层气有限公司, 北京 100011)

摘 要: 研究了晋城煤和潞安煤对 CO_2 和 CH_4 及其二元混合气体的等温吸附特性, 利用扩展 Langmuir 和理想吸附溶液理论结合纯气体等温吸附模型 Langmuir, DA, DR, BET 对吸附实验数据进行预测, 并检验了实验数据的预测准确度. 研究表明, 煤对混合气体的吸附量介于 CH_4 和 CO_2 吸附量之间; 煤对混合气体中 CH_4 的吸附量并不是随压力的增加而增加; 理想吸附溶液理论结合纯气体吸附等温线对 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 二元混合气体实验数据预测的准确度要高于扩展 Langmuir, 理想吸附溶液理论对混合气体吸附预测的准确度取决于所用的纯气体的等温吸附方程和所预测的煤样煤质指标.

关键词: 煤层气; 混合气体; 等温吸附; 理想吸附溶液理论; 预测

中图分类号: P618.11 **文献标识码:** A

Characteristics and predictions for adsorption isotherms of methane/carbon dioxide binary gas on coals

YU Hong-guan¹, FAN Wei-tang², SUN Mao-yuan³, YE Jian-ping³

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China; 2. China Coal Industry Association, Beijing 100713, China; 3. China United Coalbed Methane Co Ltd, Beijing 100011, China)

Abstract: The adsorption isotherms of $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ dioxide binary gas on Jincheng and Lu'an coal were studied, and experimental data were predicted with extended Langmuir and ideal adsorbed solution theory (IAST) in conjunction with pure gas isotherm models viz Langmuir, DA, DR, BET, and the prediction accuracy for the experimental data was investigated. The study results show that the adsorption capacity of mixed gas on coals is between that of pure CH_4 and CO_2 , the adsorbed quantity of methane for binary gas on coals do not increase with the increase of pressure, IAST combined with pure gas isotherm equations are more accurate for the prediction of mixed gas adsorption isotherms than extended Langmuir, that prediction accuracy for IAST are dependent upon the choice of pure gas isotherm equation employed and the coal quality indexes of coal samples predicted.

Key words: coalbed methane; mixture; adsorption isotherms; IAST; prediction

自 1996 年美国在圣胡安盆地成功注 CO_2 于煤层中来增加煤层气采收率 (CO_2 -ECBM) 后, 有关煤对 $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ 二元气体吸附实验的研究成为热点^[1]. 另一方面, 为减小实验工作量而开展混合气体吸附量预测也成为目前研究的重点^[2,3]. 研究二元气体的吸附特性, 不仅可直接了解驱替比, 而且还可用于研究驱替机理. 因此, 开展煤对混合气体的吸附特性及预测的研究, 对提高煤层中甲烷的采收率是非常重要的.

收稿日期: 2005 - 03 - 18

基金项目: “十五” 国家科技攻关项目 (2001BA605A - 07 - 06)

作者简介: 于洪观 (1965 -), 男, 山东宁阳人, 博士, 副教授. Tel: 0532 - 86057857, E-mail: yuhongguan65@163.com

1 样品及实验方法

选择山西沁水盆地的晋城煤业集团王台铺矿煤（晋城煤）和潞安矿业集团公司五阳矿煤（潞安煤）作为实验与研究对象。煤质分析与煤岩分析指标见表 1。吸附实验用 IS-100 型气体等温吸附解吸仪，实验温度为 28℃，并采用平衡水分煤样。实验内容涉及：纯气体 CH₄ 和 CO₂ 等温吸附实验；CH₄/CO₂ 二元混合气体等温吸附实验，包括 75% CH₄ + 25% CO₂，35% CH₄ + 65% CO₂ 和 15% CH₄ + 85% CO₂ 混合气体。

表 1 样品煤质分析和煤岩分析

Table 1 The coal quality and petrological analysis data of coal samples

煤 样	煤质分析				煤岩分析				
	A _d	V _{daf}	FC _{daf}	w (S _{t,d})	镜质组	惰质组	壳质组	矿物	R _{o,max}
晋城煤	10.37	7.37	92.63	0.48	75.65	21.43	0	2.92	4.27
潞安煤	7.44	17.10	82.90	0.57	69.75	28.88	0	1.37	1.71

2 吸附特性

在实验条件下测得的晋城煤和潞安煤对纯气体 CH₄ 和 CO₂ 及其二元混合气体吸附等温线如图 1 所示。从图 1 (a) 晋城煤和图 1 (b) 潞安煤总吸附等温线和纯气体等吸附线中可看出，煤对混合气体的吸附量介于纯 CH₄ 和 CO₂ 之间，随混合气体中 CO₂ 含量的增加，总吸附量增加；晋城无烟煤对纯气体和混合气体的吸附量要比潞安烟煤高。从图 1 (c) 晋城煤和图 1 (d) 潞安煤对混合气体中 CH₄ 吸附等温线和纯 CH₄ 吸附等温线可看出，煤对混合气体中 CH₄ 的吸附量总介于 0 和纯 CH₄ 之间。随着压力的增加，CH₄ 的吸附量增加至最大值后随压力的增加吸附量略降低，即煤对混合气体中 CH₄ 吸附量并不是随压力的增加而增加。从图 1 (e) 晋城煤和图 1 (f) 潞安煤对混合气体中 CO₂ 吸附等温线和纯 CO₂ 吸附等温线可看出，煤对 CO₂ 的吸附量像 CH₄ 一样，总介于 0 和纯 CO₂ 之间，但随着压力的增加吸附量增加。煤对混合气体的吸附并不是 CH₄ 和 CO₂ 的独立吸附，而是两种气体竞争吸附。

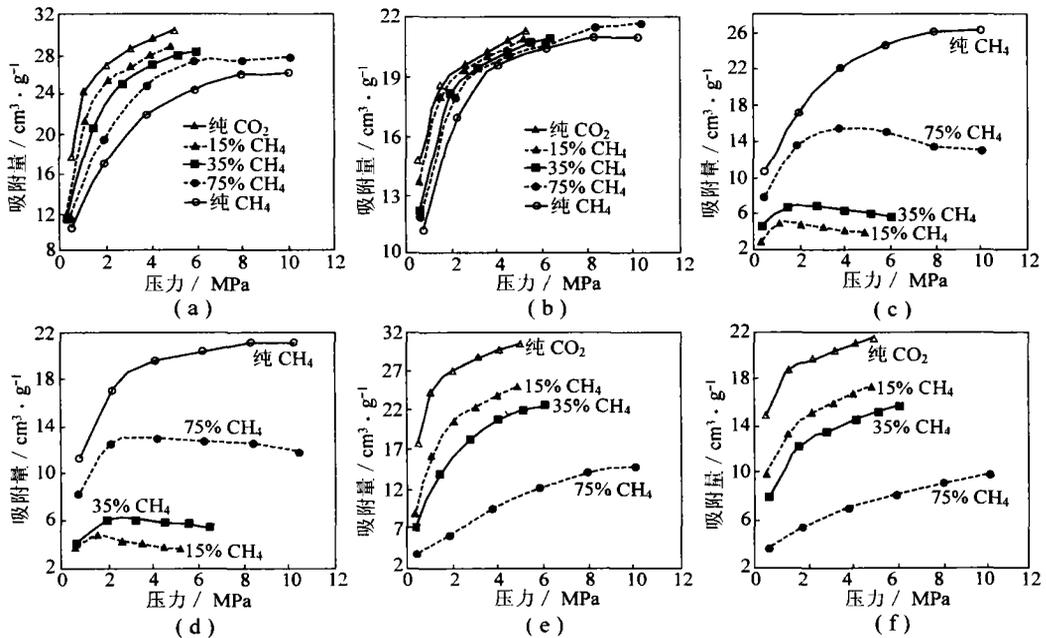


图 1 晋城和潞安煤 CH₄、CO₂ 及其二元混合气体等温吸附线

Fig. 1 Adsorption isotherm of CH₄, CO₂ and its binary component gas on Jincheng and Lu'an coal

3 数据模拟

利用纯组分的吸附等温线模型参数对扩展 Langmuir和理想吸附溶液理论 (Langmuir-IAST, DA-IAST, DR-BET和 BET-IAST), 通过 VFP编程 (迭代法) 直接进行 CH₄/CO₂ 混合气体吸附过程中吸附量的预测.

3.1 纯气体的模拟

采用纯气体的拟合方程包括: Langmuir方程, $V = V_L p / (p_L + p)$; BET方程, $V = V_m C p / [1 - (n+1)(p/p^0)^n + n(p/p^0)^{n+1}] / (p^0 - p) [1 + (C-1)(p/p^0) - C(p/p^0)^{n+1}]$; 体积填充模型 (DR), $V = V_0 \exp [-D \ln^2 (p^0/p)]$; 最优化体积填充模型 (DA), $V = V_0 \exp [-D \ln^n (p^0/p)]$. 其中 V 为吸附量, cm³/g; V_L 为 Langmuir吸附常数, cm³/g; p 为气体压力, MPa; p_L 为 Langmuir压力常数, MPa; p^0 为饱和蒸气压, MPa; V_m 为 BET方程单分子层吸附量, cm³/g; 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模型参数; D 为 DA和 DR方程中与净吸附热有关的常数; V_0 为煤的微孔体积, cm³/g. 在本研究的温度 (28) 下, CH₄ 为超临界状态, 超临界饱和蒸气压可用 $p_0 = p_c (T/T_c)^2$ 计算, 其中 p_c 为临界压力, MPa; T 为实验温度, K; T_c 为临界温度, K. 该研究实验温度 (28) 下 CH₄ 的饱和蒸气压 $p^0 = 11.48$ MPa, CO₂ 的饱和蒸汽压为 6.89 MPa^[4].

采用每一吸附压力下各模型的平均相对 (百分) 误差 $M_{RE} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| (V_i^{\text{expt}} - V_i^{\text{calc}}) / V_i^{\text{expt}} \right|$ 来比较各模型的拟合 (预测) 准确度, 其中 V_i^{expt} , V_i^{calc} 分别为每一吸附压力 p 下的实验值与拟合 (预测) 值, cm³/g; N 为数据个数. 表 2 为利用 SPSS软件所拟合的纯气体的吸附模型参数和拟合的平均相对 (百分) 误差.

表 2 煤吸附纯气体的模型拟合特征参数和拟合平均相对 (百分) 误差

Table 2 Characteristic parameters of models and average relative percentage errors of fitting results of pure gas adsorption on coals

煤样	吸附剂	Langmuir			DR			DA				BET			
		V_L	p_L	M_{RE}	V_0	D	M_{RE}	V_0	D	n	M_{RE}	V_m	C	n	M_{RE}
晋城	CH ₄	28.55	0.99	5.461	25.65	0.09	5.178	27.07	0.19	1.38	1.723	18.62	28.16	2.04	2.617
	CO ₂	31.21	0.33	1.261	29.46	0.07	1.644	29.56	0.07	1.92	1.645	27.31	26.50	1.29	1.195
潞安	CH ₄	22.83	0.71	0.689	21.26	0.08	0.385	21.24	0.08	2.03	0.397	22.83	16.23	1.00	0.779
	CO ₂	21.33	0.24	1.159	20.45	0.05	0.933	20.80	0.08	1.61	0.798	18.25	44.30	1.35	0.507

从表 2 可以看出, 各模型对晋城、潞安二煤的拟合的平均相对百分误差为 5.5% ~ 0.3%, 即各模型对煤吸附 CH₄, CO₂ 都有较好的拟合程度. 各模型对潞安煤吸附 CH₄ 和 CO₂ 的拟合程度要比晋城煤好; 对煤吸附 CH₄ 拟合度由好及差顺序为: DA > BET > DR > Langmuir, 对煤吸附 CO₂ 拟合度由好及差顺序为: BET > Langmuir > DA > DR. 总的来说, 3 参数方程的拟合度要优于 2 参数方程, 具有物理意义的 DA 和 BET 模型要优于 Langmuir 和 DR 方程. 表 2 的拟合参数用于扩展 Langmuir 和 IAST 法预测煤对 CH₄/CO₂ 二元气体吸附量及混合气体中各组分的吸附量.

3.2 扩展 Langmuir 模型

预测多组分气体等温吸附最简单的模型是扩展 Langmuir 模型, 煤对 CH₄/CO₂ 二元混合气体吸附量用扩展 Langmuir 等温吸附方程表示为

$$V_1 = \frac{y_1 p_T}{p_{L1} (1 + y_1 p_T / p_{L1} + y_1 p_T / p_{L2})}, \quad V_2 = \frac{y_2 p_T}{p_{L1} (1 + y_1 p_T / p_{L1} + y_1 p_T / p_{L2})}$$

式中, V_1 , V_2 分别为煤对 CH₄/CO₂ 二元混合气体中组分 CH₄, CO₂ 的吸附量, cm³/g; p_T 为吸附平衡压力, MPa; y_1 , y_2 分别为煤对二元混合气体吸附平衡时游离相 CH₄, CO₂ 的体积分数, %; p_{L1} , p_{L2} 分别为煤吸附纯气体 CH₄, CO₂ 的 Langmuir 压力常数, MPa

3.3 理想吸附溶液理论 (IAST) 及其算法

由理想吸附溶液理论^[5]: $y_1 + y_2 = 1, x_1 + x_2 = 1, p_1^0(x_1) = p_T y_1, p_2^0(x_2) = p_T y_2$, 其中 x_1, x_2 分别为平衡时混合气体中吸附相 CH₄, CO₂ 的体积分数, %。 $p_1^0(x_1), p_2^0(x_2)$ 分别为纯 CH₄, CO₂ 吸附相的表面压等于吸附溶液的表面压 p 时与纯 CH₄, CO₂ 吸附相平衡的压力 (以下简称为 p_1^0, p_2^0 , 称为扩展压), 可将 p_1^0, p_2^0 看成温度为 T 和表面压为 p 时纯 CH₄, CO₂ 的蒸气压。

吸附平衡时, 各组分表面压相等, 即表面压 $p = \int_0^{p_1^0} \frac{V_1(p)}{p} dp = \int_0^{p_2^0} \frac{V_2(p)}{p} dp$, 其中 $V_1(p), V_2(p)$ 分别表示压力为 p 时纯 CH₄, CO₂ 气体的等温吸附方程 (Langmuir, BET, DA, DR); p_1^0, p_2^0 分别为吸附平衡时纯 CH₄, CO₂ 吸附相扩展压, MPa

由表面压的定义式和 Langmuir 等温吸附方程并求解积分方程可得到有关扩展压 p_1^0, p_2^0 与 Langmuir 吸附常量的代数式: $V_{L1} [\ln(p_1^0 + p_{L1}) - \ln p_{L1}] = V_{L2} [\ln(p_2^0 + p_{L2}) - \ln p_{L2}]$. 而 DA, DR 和 BET 方程较为复杂, 不易于进行积分求取扩展压 p_1^0, p_2^0 , 所以就不能像 Langmuir-IAST 一样进行求解, 同时当 $p = 0$ 时, $1/p$ 被积函数不收敛. 由等温方程可知, 低压时吸附量与压力呈直线关系, 所以可假定压力从 0 ~ 0.1 MPa 的范围内 $V(p)$ 为一直线, 即 $V_1 = \int_0^{0.1} \frac{V_1(p)}{p} dp + \int_{0.1}^{p_1^0} \frac{V_1(p)}{p} dp = V_1(0.1) + \int_{0.1}^{p_1^0} \frac{V_1(p)}{p} dp$, 其中 $V_1(0.1)$ 为 0.1 MPa 压力下利用吸附等温方程 (DA, DR 和 BET) 所求得的 CH₄ 吸附量, 其值可利用纯气体的等温方程求解, cm^3/g ; 积分式 $\int_{0.1}^{p_1^0} \frac{V_1(p)}{p} dp$ 可利用矩形法^[6]近似求得, 其中 $V_1(p)$ 为含压力 p

变量的 CH₄ 等温吸附方程 (DA, DR 和 BET), 即 $\int_{0.1}^{p_1^0} \frac{V_1(p)}{p} dp = \frac{p_1^0 - 0.1}{n} [V_1(0.101) + V_2(0.102) + \dots + V_n(p_1^0)]$, 其中 $V_1(0.101) = V_1(0.101)/0.101, V_2(0.102) = V_1(0.102)/0.102, V_n(p_1^0) = V_1(p_1^0)/p_1^0$, 其中 $V_1(0.101), V_1(0.102)$ 和 $V_1(p_1^0)$ 分别为利用 CH₄ 等温吸附方程所求得的 0.101, 0.102 MPa 和 p_1^0 平衡压力下煤对 CH₄ 的吸附量, cm^3/g . 故将压力 0.101 ~ p_1^0 按 0.001 间隔分成 n 个小区块, 函数 $V_n(p)$ 对应各压力 p 点的函数 $V_1(p)/p$ 值, 编程中利用 VFP 的 FOR 循环语句来实现. 同理可

得到煤吸附 CO₂ 气体时的表面压 p_2 , 即 $p_2 = \int_0^{0.1} \frac{V_2(p)}{p} dp + \int_{0.1}^{p_2^0} \frac{V_2(p)}{p} dp = V_2(0.1) + \int_{0.1}^{p_2^0} \frac{V_2(p)}{p} dp$, 即

$p_2 = V_2(0.1) + V_2(0.101)/0.101 + V_2(0.102)/0.102 + \dots + V_2(p_2^0)/p_2^0$, 其中 $V_2(0.1)$ 为 0.1 MPa 压力下利用吸附等温方程所求得的 CO₂ 吸附量, cm^3/g ; $V_2(0.101), V_2(0.102)$ 和 $V_2(p_2^0)$ 分别为利用 CO₂ 等温吸附方程所求得的 0.101, 0.102 和 p_2^0 平衡压力下煤对 CO₂ 的吸附量, cm^3/g . 根据吸附平衡时组分表面压相等 ($p_1 = p_2$), 利用凑试法借助 VFP 软件可求得 CH₄ 和 CO₂ 气体达到吸附平衡时的扩展压 p_1^0, p_2^0 和对应的吸附相体积分数 x_1, x_2 .

混合气体的吸附总量 V_T (对于理想溶液) 由式 $1/V_T = x_1/V_1^0 + x_2/V_2^0$ 给出, 其中 V_1^0, V_2^0 分别为与混合气体具有相同温度和表压下纯 CH₄ 和 CO₂ 气体的吸附量 (其值可用吸附等温方程和 p_1^0, p_2^0 计算得到), cm^3/g ; V_T 为总吸附量, cm^3/g . 混合气体中每一种组分的实际吸附量由式 $V_1 = V_T x_1$ 和 $V_2 = V_T x_2$ 得到.

3.4 预测结果

表 3 为每种预测方法对晋城煤和潞安煤的预测总吸附量、CH₄ 和 CO₂ 吸附量的平均相对误差 M_{RE} .

由表 3 可以看出, 利用理想吸附溶液理论 (IAST/Langmuir, IAST/DA, IAST/DR 和 IAST/BET) 对总吸附量和各组分吸附量的预测准确度要高于扩展 Langmuir 方程, 特别是对于潞安煤. 对于潞安烟煤, IAST/Langmuir 要比 IAST/DA, IAST/DR 和 IAST/BET 提供更高的预测准确度, 这可能是由于潞安煤的吸附量比较低, IAST/DA, IAST/DR 和 IAST/BET 使用了误差较高的零压力估计所致. 对于高吸附量晋城无烟煤, IAST/DA 给出了最好的预测, 其次是 IAST/DR 和 IAST/BET, 而 IAST/Langmuir 的预测准确度与扩

表 3 煤对 CH_4/CO_2 二元混合气体及其各组分等温吸附数据预测结果的平均相对误差
 Table 3 Average relative percentage errors of predicted results of experimental data for
 CH_4/CO_2 binary gas and its component adsorption on coals

煤样 吸附剂		AST/Langmuir			AST/DR			AST/DA			AST/BET			扩展 Langmuir		
		CH_4	CO_2	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$												
晋 城	1	5.32	5.34	4.72	4.13	4.01	3.65	2.53	2.55	2.45	4.18	4.24	4.12	5.27	5.23	4.65
	2	5.03	5.07	4.35	3.13	3.16	2.91	1.42	1.38	1.34	3.05	3.06	2.81	5.04	4.07	4.35
	3	4.95	4.91	4.21	4.22	4.26	3.96	2.57	2.55	2.46	4.27	4.25	3.92	4.99	4.99	4.29
潞 安	1	1.39	1.36	1.36	2.20	2.18	2.16	2.91	2.91	2.84	1.81	1.79	1.79	10.26	10.27	14.28
	2	2.21	2.23	2.34	2.66	2.66	2.83	3.42	3.36	3.49	2.82	2.85	3.03	9.11	9.13	12.70
	3	1.73	1.68	1.66	1.75	1.70	1.67	2.75	2.80	2.69	2.09	2.08	2.04	7.61	7.61	9.56

注: 吸附剂 1, 2, 3 分别为: 75% $\text{CH}_4 + 25\% \text{CO}_2$, 35% $\text{CH}_4 + 65\% \text{CO}_2$, 15% $\text{CH}_4 + 85\% \text{CO}_2$.

展 Langmuir 相差不大. 造成这种现象的原因可能是由于高吸附量晋城煤, 低压力下扩展压的估算的相对误差要比低吸附量的潞安预测误差低, 同时纯组分 DA 方程的预测误差要小的原因所致. 但总的来说, AST 结合纯组分吸附常数可以给出较好的预测准确性, 而扩展 Langmuir 预测准确度要差, 在某些情况下平均相对误差达到了 14%.

4 结 语

煤对 CO_2/CH_4 二元混合气体的吸附量介于纯 CO_2 和 CH_4 吸附量之间, 总吸附量随混合气中 CO_2 量的增加而增加. 煤对混合气体中 CH_4 的吸附量随压力的增加而呈现出先增大再减小的趋势, 而对 CO_2 的吸附量随压力的增加而增加, 煤对混合气体的吸附呈现出明显的竞争性. 煤对纯 CH_4 和 CO_2 的吸附可用 DA, BET, DR 和 Langmuir 方程进行拟合, 且 3 参数 DA 和 BET 方程的拟合准确性要比 2 参数的 DR 和 Langmuir 高. 利用吸附溶液理论结合纯气体吸附方程 DA, BET, DR 及 Langmuir 可对二元混合气体的总吸附量和各组分的吸附量进行预测, 且准确度较高, 而扩展 Langmuir 预测的准确度较差. 利用理想吸附溶液理论对 CO_2/CH_4 总吸附量及各组分吸附量的预测与所使用的纯气体等温吸附方程有关, 并且同一预测方法对不同煤吸附量预测的准确度存在明显差异.

参考文献:

- [1] Clarkson C R, Bustin R M. Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon component selectivity [J]. International Journal of Coal Geology, 2000, 42 (4): 241 ~ 272
- [2] Arri L E, Yee D, Morgan W D, et al. Modeling coalbed methane production with binary gas sorption [A]. Proceedings of the Rocky Mountain Regional Meeting and Exhibition [C]. Casper, Wyoming: Society of Petroleum Engineers, 1992. 459 ~ 472
- [3] Krooss B M, Van Bergen F, Gensterblum Y, et al. High pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated pennsylvanian coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 51 (2): 69 ~ 92
- [4] 张向宇. 实用化学手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1986. 695 ~ 696
- [5] Porter J F, McKay G, Choy K H. The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single and mixed isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54 (24): 5 863 ~ 5 885
- [6] 王 杰. 高等数学 (上册) [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1992. 284 ~ 289