

文章编号: 0253-9993(2009)05-0673-05

煤膨胀对 CO₂ 吸附结果拟合的影响与修正方法

周 来^{1,2}, 冯启言^{1,2}, 陈中伟³, 李向东^{1,2}, 刘 波^{1,2}

(1. 中国矿业大学 环境与测绘学院 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 江苏省资源环境信息工程重点实验室, 江苏 徐州 221008; 3. 中国矿业大学 理学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 采用体积修正量表示吸附实验中的体积误差, 对 Langmuir 和 Dubinin - Astakhov 拟合模型进行修正, 并应用修正后的模型对 25 和 40 ℃ 条件下 CO₂ 等温吸附实验结果进行重新拟合。比较模型修正前、后拟合结果发现, 修正后的拟合曲线与实测数据更加吻合, 25 ℃ 时修正模型拟合曲线与吸附结果的相关系数达到 0.998, 40 ℃ 时达到 1.000。煤吸附膨胀使 CO₂ 实测吸附量较实际吸附量偏低, 应用修正模型拟合出 25 和 40 ℃ 的 CO₂ 准确吸附量相比测试结果分别增长 1.8% ~ 29.3% 和 1.1% ~ 8.2%。D - A 模型对 CO₂ 吸附数据的拟合效果均优于 Langmuir 模型。

关键词: 煤膨胀; 二氧化碳; 等温吸附; Langmuir 拟合; Dubinin - Astakhov 拟合; 模型修正

中图分类号: P618.11

文献标识码: A

Effects of coal swelling on modeling of CO₂ sorption on the coal and correction approaches

ZHOU Lai^{1,2}, FENG Qi-yan^{1,2}, CHEN Zhong-wei³, LI Xiang-dong^{1,2}, LIU Bo^{1,2}

(1. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 3. School of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Volumetric errors that occurred in the isothermal sorption experiment were quantitatively modified in both Langmuir model and Dubinin - Astakhov model with a volumetric deviation. Furthermore, the experimental data of CO₂ isothermal sorption under 25 and 40 ℃ conditions were refitted by the modified models. Modeling results indicate that the modified refitting results agree with experimental data much more satisfactorily than the fitting without model modification. The correlation coefficient of modified refitting curves with experimental data of 25 and 40 ℃ is up to 0.998 and 1.000 respectively. Comparing to the tested adsorption capacity of coal with volume errors of coal swelling, the corrected adsorption capacities of coal towards CO₂, as predicted by the modified Langmuir and Dubinin - Astakhov models, increase by 1.8% to 29.3% and 1.1% to 8.2% respectively. Dubinin - Astakhov model generally works better than Langmuir model in the modeling of CO₂ sorption.

Key words: coal swelling; CO₂; isothermal adsorption; Langmuir fitting; Dubinin - Astakhov fitting; model modification

利用无商业开采价值的煤层来吸附 CO₂ 是达到 CO₂ 长期稳定储存的一项重要措施, 对减缓全球气候变暖具有重要意义^[1]。同时由于煤对 CO₂ 吸附能力是 CH₄ 的 2 ~ 10 倍^[2-3], 可以增加煤层气开采量, 获

收稿日期: 2008-05-26 责任编辑: 王婉洁

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2007034); 江苏省研究生培养创新工程资助项目 (2006); 中国矿业大学青年科研基金资助项目 (2006)

作者简介: 周 来 (1981—), 男, 江苏扬州人, 博士。Tel: 0516-83591303, E-mail: zhoulai99@126.com

得额外的产值,使这项技术具有广泛的开发前景.吸附作用是煤层储存 CO_2 的核心机制,准确获得煤层吸附 CO_2 气体的量对正确评价煤层处置 CO_2 潜力至关重要.煤层对气体的吸附量通常采用等温吸附曲线来估算和预测^[4-5],该方法根据等温吸附实验结果,运用拟合曲线来计算气体吸附量.然而在应用上述方法研究煤对 CO_2 吸附量时,拟合曲线与实验结果往往并不吻合,其中一个重要原因是在进行 CO_2 吸附实验时,煤吸附剂会通过固溶作用吸收 CO_2 引起自身膨胀变形^[6],影响实验数据的拟合效果,因此,本文针对煤吸附膨胀造成的 CO_2 等温吸附曲线偏差问题,对原有吸附模型进行修正,并运用 CO_2 吸附数据进行模型拟合和比较,力求获得一种更为准确的 CO_2 吸附结果拟合方法.

1 实验及拟合模型修正

1.1 煤样准备

煤样采自我国煤层处置 CO_2 示范区山西沁水盆地,为二叠系山西组 3 号煤,煤质为无烟煤.采样点深度约 650 m,温度为 25 ~ 40 °C.煤样干燥基挥发分为 6.32%,镜质组、惰质组、壳质组、矿物组组分分别为 75.09%, 12.45%, 4.86%, 7.58%, 镜质组反射率为 3.51%.在进行等温吸附实验之前需将煤块研碎,过 60 ~ 80 目筛后,参照美国标准 ASTM D1412-93 制备成平衡水分煤样.实验温度分别选择 25 和 40 °C,两温度条件下的平衡水分为 6.08% 和 5.12%.

1.2 等温吸附实验及模型修正

1.2.1 气体等温吸附实验方法

采用美国 TerraTek 公司生产的 IS-100 型容量法气体等温吸附解吸仪模拟实际地层条件下平衡水煤样对 CO_2 的吸附实验,实验装置如图 1 所示.在 CO_2 吸附实验开始前先测出参照室、样品室以及加入样品后样品室的自由空间体积,接着向系统逐步加压注入 CO_2 气体进行 CO_2 等温吸附实验,并由气体状态方程计算注入系统气体的总量以及吸附平衡后自由空间体积中游离气体的量,两者之差即为不同平衡压力下煤样对气体的吸附量,计算公式为

$$n_{\text{ad}} = n_z - \rho V_k, \quad (1)$$

其中, n_{ad} 为实验测得的气体吸附量, mmol/g; n_z 为样品室内中气体物质总量, mmol/g; ρ 为游离气体的密度, mmol/cm³; V_k 为加入样品后样品室的自由空间体积, cm³/g. 通过实验测得的吸附量 n_{ad} 为 Gibbs 吸附量,也称过剩吸附量,这个吸附量的获得建立在假设气体在煤中吸附相体积为 0 的基础上,实际上随着实验压力的增加需要考虑气体吸附相的体积与之对应的吸附量,称为真实吸附量或绝对吸附量.绝对吸附量与过剩吸附量的关系^[7]为

$$n_{\text{ab}} = n_{\text{ad}} / (1 - \rho/\rho_a), \quad (2)$$

其中, n_{ab} 为绝对吸附量, mmol/g; ρ_a 为吸附相的密度, mmol/cm³. 由式 (1), (2) 可得

$$n_z = n_{\text{ab}}(1 - \rho/\rho_a) + \rho V_k. \quad (3)$$

绝对吸附量可用吸附模型拟合获得,运用式 (1), (3) 和吸附模型拟合可获得不同压力下的吸附量.

1.2.2 煤体膨胀误差与修正方法

上述计算过程没有考虑煤吸附 CO_2 后变形的问题.研究表明,煤是一个典型的有机大分子系统,在吸附 CO_2 的同时会溶解 CO_2 并引起体积膨胀效应,在进行高压 CO_2 吸附-煤体变形实验时发现煤吸附膨胀非常明显,膨胀量可达到 45%^[8-9].在容量法等温吸附实验中,煤吸附膨胀的直接影响结果是降低了原先的自由空间体积 V_k .如图 1 所示, dV 表示 CO_2 吸附引起的煤体膨胀体积,而真实的 V_k 会比原先测试

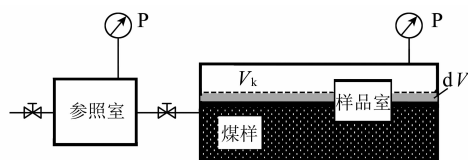


图 1 容量法气体等温吸附实验

Fig. 1 Experimental setup of isothermal gas adsorption

值少 dV 。并且在一定压力范围内随着压力增加,煤体吸附引起的膨胀不断增加,造成误差越来越大。由于在容量法等温吸附实验中无法直接测出煤的膨胀变形,因而在吸附量计算时需要考虑修正煤膨胀变形。

设 CO₂ 吸附引起的煤体膨胀量为 dV (cm³/g), 则实际自由空间体积变为 $(V_k - dV)$, 式(3)变为

$$n_z = n_{ab}(1 - \rho/\rho_a) + \rho(V_k - dV). \quad (4)$$

将式(4)中 n_z 用吸附实验获得的过剩吸附量 n_{ad} (式(1)替代后)变为

$$n_{ad} = n_{ab}(1 - \rho/\rho_a) - \rho dV. \quad (5)$$

式(5)中 $n_{ab}(1 - \rho/\rho_a)$ 为校正后气体的准确过剩吸附量, 其中 n_{ab} 可用吸附拟合公式来表示, ρdV 表示考虑煤体变形的气体吸附修正量。

2 结果与讨论

2.1 Langmuir, Dubinin - Astakhov 模型拟合结果

运用上述修正方法对吸附拟合模型进行修正, 并对模型修正前、后拟合结果进行比较分析。本次拟合分析选用 Langmuir 和 Dubinin - Astakhov (D - A) 模型。Langmuir 和 D - A 模型分别是基于单分子吸附理论和微孔充填理论建立起来的, 已广泛应用于煤和其他多孔吸附剂对气体的吸附中, 2 个模型的计算公式分别为

$$V = \frac{V_L p}{p + p_L} \quad (\text{Langmuir 模型}), \quad (6)$$

$$V = V_0 \exp \left[- \left\{ k \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\}^n \right] \quad (\text{D - A 模型}), \quad (7)$$

其中, V 为气体吸附量, mmol/g; V_L 为 Langmuir 体积, mmol/g; p 为平衡压力, MPa; p_L 为 Langmuir 压力, MPa; V_0 为吸附剂微孔体积, mmol/g; k 为气体和吸附剂的亲和系数; p_0 为气体的饱和蒸气压, MPa; n 为吸附剂结构非均质性系数 ($n=1 \sim 4$)。式(2)和(5)中的 n_{ab} 可用上述 2 个模型来表示。

首先应用 25 和 40 °C 条件下 CO₂ 等温吸附实验获得的过剩吸附量, 利用式(2)进行 Langmuir 和 D - A 模型拟合, 拟合用到的 CO₂ 的吸附相密度采用 CO₂ 液相密度 26.81 mmol/cm³ [10], 根据文献 [11] 计算出在 25 和 40 °C 下 CO₂ 饱和蒸气压分别为 6.432 和 9.822 MPa。不同温度压力下 CO₂ 的密度利用美国标准技术局的 NIST 软件计算获得。

吸附实验和拟合结果见图 2 和表 1, 同时计算出拟合结果与实验结果的相对误差均值 E_{AR} (表 1)。从图 2 可以看出, 25 °C 测得的煤吸附 CO₂ 量总体比 40 °C 时的高, 由于煤对 CO₂ 吸附属于物理吸附作用, 是个放热的过程, 因而温度愈高, 吸附量愈低。数据拟合结果表明, 25 °C 时 CO₂ 吸附量的 Langmuir 模型拟合效果不佳 ($R^2 = 0.978$), 吸附作用已偏离单分子层吸附的假设, 吸附曲线也不符合 I 类吸附曲线类型。而 D - A 模型的微孔充填理论是在 Polanyi 吸附势能理论上发展而来的, 认为煤对 CO₂ 的吸附量与煤体表面的吸附势能密切相关, 可以解释 CO₂ 在煤体表面的多分子层吸附和凝聚作用, 因而其拟合效果要优于 Langmuir 模型。而 40 °C 时, 气体温度已经超过 CO₂ 的临界温度 31.1 °C, 在实验过程中 CO₂ 的密度一直在气相变化阶段, CO₂ 的吸附曲线保持 I 类吸附曲线类型, Langmuir 模型和 D - A 模型均表现较好的拟合结果, 但从 R^2 和 E_{AR} 值可看出, D - A 模型拟合效果仍稍优于 Langmuir 模型。

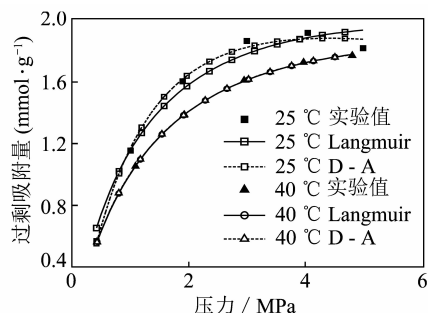


图2 CO₂ 过剩吸附量的 Langmuir 和 D - A 模型拟合

Fig.2 Langmuir and D - A models fitting for the experimental excess adsorption of CO₂

表 1 Langmuir 和 D - A 模型拟合结果

Table 1 Results of Langmuir and D - A models fitting

平衡温度/℃	Langmuir 模型拟合参数				D - A 模型拟合参数				
	$V_L/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	p_L/MPa	R^2	$E_{AR}/\%$	$V_0/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	k	n	R^2	$E_{AR}/\%$
25	2.714	1.325	0.978	5.20	2.102	0.402	2.286	0.995	2.12
40	2.542	1.513	0.999	0.22	2.199	0.320	2.140	0.999	0.21

2.2 修正模型拟合结果

运用公式 (5) 对 Langmuir 和 D - A 模型进行修正, 重新拟合结果分别见图 3 和表 2. 从图 3 和表 2 可看出, 25 ℃ 时, 修正后 CO_2 过剩吸附量的拟合效果得到明显改善, 拟合曲线与实测曲线基本吻合. 25 ℃ 条件下 CO_2 吸附的 Langmuir 和 D - A 模型拟合曲线的相关系数分别从修正前的 0.978, 0.995 提高到修正后的 0.998, 0.998, 相对偏差则从原先的 5.20%, 2.12% 降到了修正后的 2.16%, 1.32%. 40 ℃ 条件下 Langmuir 和 D - A 模型拟合的相关系数也由修正前的 0.999, 0.999 提高到修正后的 1.000, 1.000, 相对偏差从原先的 0.22%, 0.21% 降到了修正后的 0.21%, 0.11%. 由图 4 可知, 在 25 和 40 ℃ 下应用修正模型拟合出的 CO_2 准确过剩吸附量相比测试结果分别增长了 1.8% ~ 29.3% 和 1.1% ~ 8.2%, 进一步说明, 由于煤吸附 CO_2 引起的体积膨胀效应使得实测结果相比真实值偏低, 拟合 CO_2 在煤中实际吸附量时需要应用修正模型进行拟合, 获得准确的吸附量.

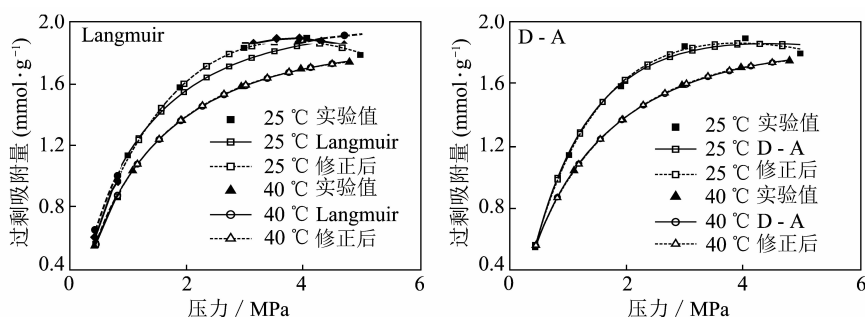
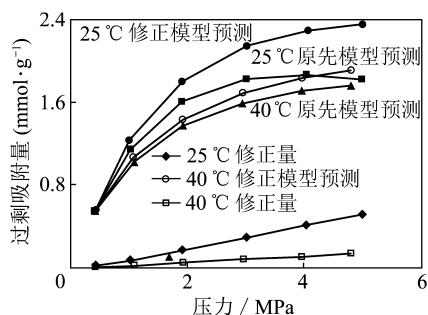
图 3 修正前后 CO_2 过剩吸附量的 Langmuir 和 D - A 模型拟合结果Fig. 3 Langmuir and D - A models fitting results before and after modified for the experimental excess adsorption of CO_2

表 2 修正的 Langmuir 模型和 D - A 模型拟合结果

Table 2 The fitting results of modified Langmuir and modified D - A models

平衡温度/℃	修正 Langmuir 模型拟合参数					修正 D - A 模型拟合参数					
	$V_L/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	p_L/MPa	$dV/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$E_{AR}/\%$	$V_0/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	k	n	$dV/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$E_{AR}/\%$
25	6.798	3.968	0.565	0.998	2.16	2.945	0.338	2.378	0.191	0.998	1.32
40	2.634	1.587	0.020	1.000	0.21	2.468	0.336	1.968	0.062	1.000	0.11

比较 2 种温度下体积变形量 dV 发现 (表 2), 2 种修正模型中 25 ℃ 的 dV 值普遍比 40 ℃ 时高, 说明 25 ℃ 时煤由于吸附 CO_2 引起的体积膨胀量要比 40 ℃ 时的大. Day 等^[12] 在研究煤体吸附超临界 CO_2 引起的膨胀变形效应时发现, 煤体吸附 CO_2 引起的膨胀变形量与 CO_2 的密度呈正相关关系. 在本次实验的压力范围内, CO_2 在 25 ℃ 时的密度大于 40 ℃ 时的密度, 并且 25 ℃ 时的密度随着压力增加呈明显增长趋势, 因此, 不难理解 25 ℃ 时 CO_2 修正曲线中的 dV 相比 40 ℃ 时大, 并且 25 ℃ 时拟合曲线的吸附修正量 (ρdV) 随压力增加明显增长了.

图4 修正模型中 CO₂ 准确过剩吸附量和吸附修正量Fig. 4 Corrected excess volume and CO₂ adsorption correction in the modified modeling

0.995 提高到修正后的 0.998, 0.998, 相对偏差则从原先的 5.20%, 2.12% 降到了修正后的 2.16%, 1.32%; 40 °C 条件下 Langmuir 和 D-A 模型拟合的相关系数也从修正前的 0.999, 0.999 提高到修正后的 1.000, 1.000, 相对偏差从原先的 0.22%, 0.21% 降到修正后的 0.21%, 0.11%。

参考文献:

- [1] Bachu S. CO₂ storage in geological media: role, means, status and barriers to deployment [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34: 254–273.
- [2] Mastalerz M, Gluskoter H, Rupp J. Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA [J]. Int. J. Coal Geol., 2004, 60: 43–55.
- [3] Harpalani S, Prusty B K, Dutta P. Methane/CO₂ sorption modeling for coalbed methane production and CO₂ sequestration [J]. Energy Fuel, 2006, 20: 1 591–1 599.
- [4] 于洪观, 范维唐, 孙茂远, 等. 煤对 CH₄/CO₂ 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. Characteristic 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] Mavor M J, Owen L B, Pratt T J. Measurement and evaluation of coal sorption isotherm data [A]. SPE 65th Annual Technical Conference and Exhibition [C]. New Orleans: Society of Petroleum Engineering, 1990: 23–26.
- [6] Romanov V N, Goodman A L, Larsen J W. Errors in CO₂ adsorption measurements caused by coal swelling [J]. Energy Fuel, 2006, 20: 415–416.
- [7] Sudibandriyo M, Pan Z, Fitzgerald J E, et al. Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2 K and pressures up to 13.6 MPa [J]. Langmuir, 2003, 19: 5 323–5 331.
- [8] Larsen J W. The effects of dissolved CO₂ on coal structure and properties [J]. Int. J. Coal Geol., 2004, 57: 63–70.
- [9] Romanov V N, Soong Y, Schroeder K. Volumetric effects in coal sorption capacity measurements [J]. Chem. Eng. Tech., 2006, 29: 368–374.
- [10] Arri L E, Yee D, Morgan W D, et al. Modeling coal methane production with binary gas sorption [A]. Proceedings of Rocky Mountain Regional Meeting and Exhibition [C]. Casper: Society of Petroleum Engineering, 1991: 459–472.
- [11] Kamiuto K, Eralina, Ihara K. CO₂ adsorption equilibria of the honeycomb zeolite beds [J]. Appl. Energ., 2001, 69: 285–292.
- [12] Day S, Fry R, Sakurovs R. Swelling of Australian coals in supercritical CO₂ [J]. Int. J. Coal Geol., 2008, 74: 41–52.

3 结 论

(1) 在利用容量法进行煤吸附 CO₂ 实验时, 煤吸附膨胀会降低样品室的自由空间体积, 引起实验吸附量较实际吸附量偏低。

(2) 相比 Langmuir 模型, 基于微孔充填理论的 Dubinin – Astakhov 模型更适合拟合 CO₂ 的吸附结果。

(3) 修正模型的拟合结果与实验结果非常吻合, 25 °C 条件下 CO₂ 吸附的 Langmuir 和 D-A 模型拟合曲线的相关系数分别从修正前的 0.978,