

煤中超临界甲烷等温吸附模型研究

赵 龙, 秦 勇, 杨兆彪, 申 建, 韩贝贝, 张 政

(中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116)

摘要:为了从数学模型上深入了解煤层气在煤中吸附的物理机理,利用参数具有物理意义的吸附模型,如 Langmuir、Freundlich、Toth、Langmuir-Freundlich、扩展的 Langmuir、BET、D-R、D-A 模型,分别对 3 个不同煤级样品的空气干燥基和干燥无灰基甲烷等温吸附数据进行拟合,对 BET 模型、D-R 模型、D-A 模型中涉及的 p^0 ,采用虚拟饱和蒸气压的概念,用 3 种方法计算。通过对模型参数拟合值的分析,比较了空气干燥基和干燥无灰基煤的吸附特征,对微观吸附机理进行了解释。比较了各模型对单煤级和 3 个煤级作为整体的拟合效果,认为 B-BET-1 模型、B-BET-2 模型对于 3 个煤级样品均没有物理意义,D-R-3 模型和 D-A-3 模型不能用于描述长焰煤的吸附特性,T-BET-3 模型异常高的最大吸附量所反映的吸附机理尚待研究。综合分析,认为 T、L-F、E-L、B-BET-3、T-BET-1 和 T-BET-2 模型用于描述煤中甲烷超临界吸附较为理想。

关键词:煤层气;超临界吸附;虚拟饱和蒸气压

中图分类号:TE132.2

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2014)05-0753-08

引用格式:Zhao Long, Qin Yong, Yang Zhaobiao, *et al.* Study on supercritical isothermal adsorption model of methane in coal[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(5): 753-760. [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.]

0 引言

煤层气可采资源量计算的正确性决定着煤层气资源开发的成功与否,也是确定下一步煤层气勘探开发部署、制定规划以及确定投资规模的重要依据^[1]。煤的等温吸附实验是煤层气资源量估算的一种有效方法,利用等温吸附或解吸曲线可以确定吸附气的临界解吸压力、估计煤岩最大吸附量、预测气体采收率等^[2]。合理采用参数具有物理意义的等温吸附模型,还可以通过拟合参数的分析了解微观吸附的机理^[3-4]。

现今等温吸附实验直接测得的是过剩吸附量^[5-6],通过理论换算再得出绝对吸附量。前人^[7-10]在煤层甲烷等温吸附方面做了大量工作,对吸附机理和各吸附模型的实际拟合效果做了研究比较^[4,11-12]。降文萍等^[13]采用量子化学 MP2 计算方

法,得到煤表面与甲烷分子相互作用最稳定的构型,认为甲烷分子与煤表面发生作用的有效距离在 0.55nm 左右,进而推测甲烷在煤表面的吸附主要是以单分子层为主。而 Polanyi 吸附势理论认为,吸附势场的作用力大的足以在吸附剂表面形成许多吸附层^[7]。赵金等^[14]通过实验得出,随着煤级的逐渐增大,煤层的 P_L 逐渐降低, V_L 值逐渐增加。秦勇等^[15]通过深部煤储层平衡水等温吸附模拟实验,认为煤级增高,同一温度条件下煤样的 V_L 规律性增高。就吸附模型而言,认为模型中的参数越多,拟合程度越高^[9],2 个参数的 Langmuir 模型不如 3 个参数 BET 模型拟合精度高^[16];Langmuir 方程适用于表面均匀的孔隙介质吸附,对于不均匀的表面吸附存在不足^[17];Freundlich 只对于那些吸附极限很大的吸附剂和在中等压力范围内适用,在压力较高时将产生显著偏差^[18];D-A 模型拟合度最高^[19],

收稿日期:2013-08-15;修回日期:2013-10-28.

基金项目:国家自然科学基金重点项目(编号:U13612031);国家科技重大专项项目(编号:2011ZX04034-04;2011ZX04042-0102);山西省煤层气联合基金研究项目(编号:2012012001)联合资助.

作者简介:赵龙(1990-),男,四川芦山人,硕士研究生,主要从事煤层气地质研究. E-mail: zljcx512361@126.com.

Langmuir-Freundlich 模型适合低压情况^[12],3 个参数 BET 模型只有 p^0 已知时才是煤吸附甲烷具有物理意义的,拟合度也最好^[4]。

然而,甲烷在煤中呈超临界状态吸附,吸附相密度一直是超临界吸附问题的瓶颈所在,至今没有合理的理论解释。前人^[4,20]的研究中,对于吸附模型参数的理解和分析存在一定的问题,在模型拟合效果比较的参数选择上也有不合理之处^[21]。笔者依据 3 个具有不同煤级煤样的甲烷等温吸附实验数据,比较空气干燥基和干燥无灰基的吸附特征,解释参数所反映的微观吸附机理,比较分析各模型对单煤级和 3 个煤级作为整体的拟合效果,就不同模型对煤中甲烷超临界吸附的描述精度得出新的认识。

表 2 等温吸附数据
Table 2 Isothermal adsorption data

无烟煤(贵州阿弓)			焦煤(山西古交)			长焰煤(新疆老君庙)		
P	V_{ad}	V_{daf}	P	V_{ad}	V_{daf}	P	V_{ad}	V_{daf}
0.28	6.960	7.746	0.42	4.662	5.284	0.75	1.805	2.110
1.96	22.803	25.376	2.45	12.860	14.574	3.00	5.092	5.954
4.51	28.852	32.108	4.61	15.953	18.079	5.06	6.683	7.813
6.56	31.240	34.766	6.57	17.516	19.851	6.46	7.410	8.664
8.46	32.759	36.456	8.42	18.503	20.969	8.47	8.190	9.576
10.40	33.944	37.775	10.68	19.444	22.036	10.36	8.712	10.186
11.84	34.751	38.672	12.07	19.981	22.644	12.07	9.209	10.767
13.98	36.947	41.116	14.05	20.682	23.438	13.84	9.930	11.610
15.55	38.021	42.311	15.87	21.392	24.242	15.62	10.414	12.176
17.43	39.283	43.715	17.70	22.171	25.125	17.70	11.110	12.989

注: P 为实验压力,MPa; V_{ad} 为空气干燥基吸附量, m^3/t ; V_{daf} 为干燥无灰基吸附量, m^3/t 。

1.2 吸附模型

研究等温线模型不只是为了给吸附量与吸附条件的关系找到一个方便的数学表达式,也是为了深刻理解吸附的微观机理。在此基础上,运用一定的理论模型处理实验数据,以确定最大吸附量、吸附热效应、吸附剂比表面积和微孔体积以及其他有意义的物理或热力学量^[3]。尽管多项式对于煤层甲烷的超临界等温吸附有相当好的拟合效果^[4],但是它们的参数都没有物理意义。笔者采用以下参数具有物理意义的模型进行研究:

(1)Langmuir 模型(以下简称为 L):

$$V = V_{\text{L}} \frac{p}{p_{\text{L}} + p} \tag{1}$$

(2)Freundlich 模型(以下简称为 F):

$$V = K_{\text{b}} p^n \tag{2}$$

1 实验样品与吸附模型

1.1 实验样品

实验的 3 个煤样为无烟煤(贵州阿弓)、焦煤(山西古交)和长焰煤(新疆老君庙)(表 1)。在 30℃、0.5~18MPa 条件下,采用体积法分别对每个样品进行空气干燥基和干燥无灰基甲烷等温吸附实验(表 2)。

表 1 样品工业分析数据
Table 1 Proximate analysis data of samples

样品	无烟煤	焦煤	长焰煤
$R_{\text{O}}/\%$	3.17	1.4	0.62
水分/ $\%$	1.77	0.79	12.24
灰分/ $\%$	8.37	10.97	2.23

(3)Toth 模型(以下简称为 T):

$$V = \frac{V_{\text{L}} K_{\text{b}} p}{[1 + (K_{\text{b}} p)^n]^{\frac{1}{n}}} \tag{3}$$

(4)Langmuir-Freundlich 模型(以下简称为 L-F):

$$V = V_{\text{L}} \frac{K_{\text{b}} p^n}{1 + K_{\text{b}} p^n} \tag{4}$$

(5)扩展的 Langmuir 模型(以下简称为 E-L):

$$V = \frac{V_{\text{L}} K_{\text{b}} p}{1 + K_{\text{b}} p + n \sqrt{K_{\text{b}} p}} \tag{5}$$

(6)二参数 BET 模型(以下简称为 B-BET):

$$V = \frac{V_{\text{m}} C p}{(p^0 - p) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{p}{p^0} \right) \right]} \tag{6}$$

(7)三参数 BET 模型(以下简称为 T-BET):

$$V = \frac{V_m C p \left[1 - (n+1) \left(\frac{p}{p^0} \right)^n + n \left(\frac{p}{p^0} \right)^{n+1} \right]}{(p^0 - p) \left[1 + (C-1) \left(\frac{p}{p^0} \right) - C \left(\frac{p}{p^0} \right)^{n+1} \right]} \quad (7)$$

(8) Dubinin-Radushkevich 模型 (以下简称为 D-R):

$$V = V_0 \exp \left[-D \ln^2 \left(\frac{p}{p^0} \right) \right] \quad (8)$$

(9) Dubinin-Astakhov 模型 (以下简称为 D-A):

$$V = V_0 \exp \left[-D \ln^n \left(\frac{p}{p^0} \right) \right] \quad (9)$$

式中: V 为实验压力为 p 时的吸附量, m^3/t ; p 为系统压力, MPa ; V_L 为朗格缪尔体积, m^3/t ; P_L 为朗格缪尔压力, MPa ; V_m 为 BET 方程单层最大吸附量, m^3/t ; V_0 为微孔体积, m^3/t ; n 为与温度和煤孔隙分布有关的模型参数; K_b 为结合常数, $\text{m}^3 \cdot [\text{t} \cdot (\text{MPa})^n]^{-1}$; C 为与吸附热相关的常数; p^0 为饱和蒸气压, MPa ; D 为与净吸附热有关的常数。

甲烷的临界温度是 190.6K ^[22-23], 在实验温度 30°C 下处于超临界状态, 压力再高也不能液化, 故而饱和蒸汽压 p^0 没有意义。前人^[3,24-26]采用虚拟饱和蒸汽压的概念, 将式(6)~式(9)扩展到超临界领域。笔者用 3 种途径^[27-28]计算超临界饱和蒸气压。

$$p^0 = p_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \quad (10)$$

$$p^0 = p_c \exp \left[\frac{T_b}{T_c} \times \frac{\ln p_c}{1 - \frac{T_b}{T_c}} \times \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \right] \quad (11)$$

将 p^0 作为模型待定参数 (12)

式中: p_c 为甲烷临界压力, 4.62MPa ^[22]; T 为实验温度, 303.15K ; T_c 为甲烷临界温度, 190.6K ; T_b 为一个大气压下甲烷的沸点温度, 111.7K ^[29]。

经式(10)、式(11)计算, 得到 p^0 分别为 11.687MPa 、 10.327MPa 。以下分析中, 式(10)、式(11)、式(12)带入模型中的标号分别为 1、2、3, 如 T-BET-2 表示该 T-BET 模型的 p^0 是由式(11)求得的。

2 模型拟合参数分析

利用上述模型对实验数据进行最小二乘法拟合, 得到各模型参数。拟合结果中, 所有样品 B-BET-1 和 B-BET-2 模型的 $V_m < 0$, 老君庙样品 D-R-3 模型的 $D < 0$ 、D-A-3 模型的 $n < 0$, 这与其物理意义相悖, 说明利用式(10)、式(11)得出 p^0 的 B-BET 模型不适于本文实验的无烟煤、焦煤和长焰煤, 将 p^0 作为模型待定

参数的 D-R、D-A 模型不适于长焰煤, 故将其从之后的模型比较中剔除。表 3 列出了有效模型参数。

2.1 模型最大吸附量

从表 3 中可见, 就同一模型拟合的同一样品而言, 干燥无灰基样的最大吸附量均大于空气干燥基的最大吸附量, 而其余参数均相当。说明灰分产率和内在水分含量对甲烷在煤中的吸附起负面作用, 灰分和水分含量越高, 甲烷吸附量越低; 甲烷在煤中的吸附热、煤孔隙内表面吸附位都不受灰分产率和内在水分含量的影响或在二者同时作用下效果抵消, 而只与煤级有关。

由同一模型对相同基准样品的拟合结果可以看出, 最大吸附量随煤级的升高而增加。由于煤基质中的小孔、微孔是甲烷的主要吸附场所^[7,19,21], 反映出随煤化程度的加深, 机械压实和脱水作用的不断增强, 煤中侧链不断减少, 芳香层片有序定向排列, 使小孔、微孔不断增加。

就各模型最大吸附量来看, T-BET-3 模型的 V_m 在干燥无灰基阿弓无烟煤中高达 $137.86\text{m}^3/\text{t}$, 最低的空气干燥基老君庙长焰煤中也高达 $52.15\text{m}^3/\text{t}$, 明显高出传统认识以及其他模型拟合的最大吸附量。同时, 其拟合虚拟饱和蒸气压 p^0 远小于式(10)、式(11)计算出的值。 p^0 是气体亚临界吸附外推至超临界吸附的一个假想物理量, 但超临界吸附的机理至今并不真正清楚^[30]。所以, 并不能据此剔除 T-BET-3 模型, 其中反映的吸附机理, 有待进一步研究。

对于实验的 3 种煤样, 除了 T-BET-3 模型的 V_m 异常高外, L、T、L-F 和 E-L 模型的单层最大吸附量 V_L 均大于 B-BET、T-BET 模型的单层最大吸附量 V_m 和 D-R、D-A 模型的微孔体积 V_0 , 说明各理论吸附模型之间存在较大差异, 可对比性不强。

2.2 朗格缪尔压力

朗格缪尔压力是气体解吸速率常数与吸附速率常数的比值, 反映煤内表面对气体的吸附能力^[31]。从表 3 的 Langmuir 模型拟合数据可以看出, 随煤级的升高, 朗格缪尔压力 P_L 逐渐降低。造成这种现象的原因可能是随煤化程度的加深, 孔隙连通性变差, 压力传递缓慢, 使解吸速率降低, 同时孔隙内表面官能团的调整, 对甲烷分子的吸附性增强。

2.3 与温度和煤孔隙分布有关的模型参数 n

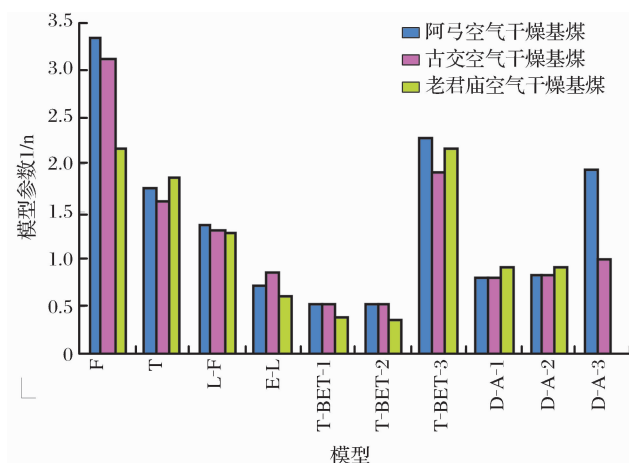
之前关于煤中甲烷等温吸附的实验分析^[4,20]中, 与温度和煤孔隙分布有关的模型参数 n 均被当作吸附的分子层数来讨论, 这与其物理意义^[6,18]相

表 3 模型参数
Table 3 Parameters of models

模型	参数	无烟煤(贵州阿弓)		焦煤(山西古交)		长焰煤(新疆老君庙)	
		空气干燥基	干燥无灰基	空气干燥基	干燥无灰基	空气干燥基	干燥无灰基
L	V_L	40.88	45.49	23.9	27.1	14.11	16.49
	P_L	1.72	1.72	2.19	2.19	5.77	5.77
F	K_b	16.83	18.73	9.13	10.35	3	3.5
	n	0.3	0.3	0.32	0.32	0.46	0.46
T	V_L	51.12	56.89	29.25	33.14	22.59	26.4
	K_b	1.11	1.11	0.76	0.76	0.21	0.21
	n	0.57	0.57	0.62	0.62	0.54	0.54
L-F	V_L	47.06	52.36	27.19	30.82	18.03	21.07
	K_b	0.51	0.51	0.43	0.43	0.16	0.16
	n	0.74	0.74	0.77	0.77	0.78	0.78
E-L	V_L	52.23	58.12	30.35	34.39	23.15	27.06
	K_b	1.08	1.08	0.75	0.75	0.21	0.21
	n	1.37	1.37	1.17	1.17	1.68	1.67
B-BET-3	V_m	32.65	36.33	19.48	22.08	9.4	11
	C	89.5	89.52	76.76	76.79	25.08	25.08
	ρ^0	86.65	86.66	104.16	104.2	73.12	73.15
T-BET-1	V_m	25.11	27.95	14.22	16.12	5.38	6.29
	C	17.06	17.06	12.98	12.98	7.66	7.66
	n	1.92	1.92	1.94	1.94	2.67	2.67
T-BET-2	V_m	24.46	27.22	13.74	15.57	5.02	5.87
	C	15.5	15.5	11.94	11.95	7.29	7.29
	n	1.94	1.94	1.97	1.97	2.76	2.76
T-BET-3	V_m	123.92	137.86	57.12	64.71	52.15	60.85
	C	0.45	0.45	0.47	0.47	0.34	0.34
	n	0.44	0.44	0.52	0.52	0.46	0.47
	ρ^0	0.81	0.81	1.07	1.07	3.36	3.36
D-R-1	V_0	35.43	39.42	20.06	22.74	9.5	11.11
	D	0.13	0.13	0.16	0.16	0.32	0.32
D-R-2	V_0	35.31	39.29	19.98	22.65	9.38	10.97
	D	0.14	0.14	0.17	0.17	0.31	0.31
D-R-3	V_0	41.61	46.31	23.64	26.79	/	/
	D	0.06	0.06	0.07	0.07	/	/
	ρ^0	59.76	59.74	56.15	56.12	/	/
D-A-1	V_0	35.93	39.99	20.27	22.98	9.38	10.97
	D	0.27	0.27	0.3	0.3	0.47	0.47
	n	1.23	1.23	1.24	1.24	1.1	1.1
D-A-2	V_0	35.04	39	19.74	22.37	8.93	10.45
	D	0.29	0.29	0.31	0.31	0.48	0.48
	n	1.21	1.21	1.21	1.21	1.1	1.1
D-A-3	V_0	7.45	8.29	8.98	10.18	/	/
	D	0.22	0.22	0.31	0.31	/	/
	n	0.51	0.51	1	1	/	/
	ρ^0	0.29	0.29	0.91	0.91	/	/

悖。 n 是煤孔隙内表面活性中心数与被吸附分子数的比值, $n < 1$ 表示多分子层吸附,吸附层数近似为 $1/n$; $n > 1$ 表示单层未饱和的吸附; $n = 1$ 表示饱和的单层吸附。

E-L、T-BET-1、T-BET-2、D-A-1 和 D-A-2 模型拟合结果显示单分子层吸附特征,F、T、L-F、T-BET-3 和 D-A-3 模拟结果显示多分子层吸附的特征(图 1)。



其中,T-BET-2 模型中单层饱和度最低,平均值为 46.2%,老君庙长焰煤的饱和度最低,可能是由于长焰煤中水分含量较高,水分子与极性基团在压力作用下形成氢键或吸附于微孔中,造成甲烷与水的竞争性吸附,从而使煤对甲烷的吸附能力降低;F 模型的吸附层数最高,达 3 层以上;L-F 模型最接近单层饱和和吸附。

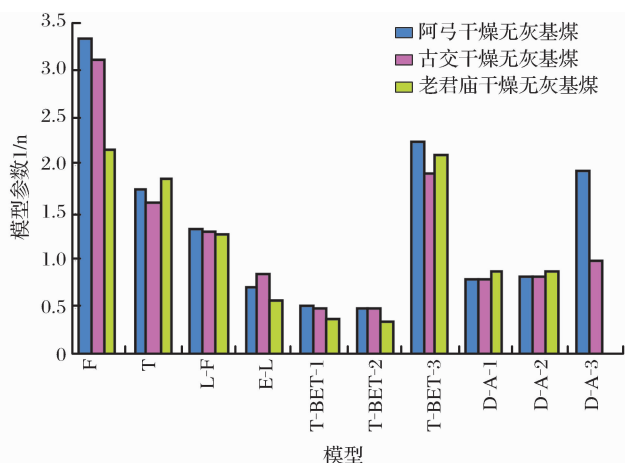


图 1 模型参数 $1/n$

Fig. 1 Parameter $1/n$ of models

3 模型比较

模型全部为非线性,对于非线性关系,无法定义相关系数 R ,即便套用 R 的计算公式得出 R 值,也没有几何意义。即使是 L、F、B-BET、D-R 这些可以线性化的模型,可以根据线性化后的变量计算 R 值,但这个数值不能反映还原后的非线性模型的拟合优度。所以用 R^2 作为非线性模型拟合效果的评价指标^[21]是不合理的。为此,笔者采用标准偏差 $s = \left[\frac{1}{N-f} \sum_{i=1}^N (V_i - V_e)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ 分别对单个煤样和 3 个煤样作为整体时的拟合优度进行评价。其中, V_i 、 V_e 分别为各吸附压力下的实验值和拟合值, m^3/t ; N 为数据个数; f 为模型中的参数个数。

从图 2 中可以看出,随煤级的升高吸附能力增加,相应模型拟合标准偏差也增大。各模型相比,B-BET-3 模型的标准偏差最小,拟合效果最优;F、D-R-1、D-R-2 模型的标准偏差过大,拟合效果较差;T、L-F、E-L、T-BET 模型的标准偏差较小,拟合效果较好。

将 3 个样品作为整体比较各模型对煤中甲烷等温吸附特性的匹配效果,各模型干燥无灰基样品的拟

合标准偏差均大于空气干燥基的标准偏差,这与之前所述灰分产率和内在水分对吸附量的影响是一致的(图 3)。各模型相比,B-BET-3 模型的标准偏差最小,拟合效果最优;F、D-R-1、D-R-2 模型的标准偏差过大,拟合效果较差;T、L-F、E-L 和 T-BET 模型的标准偏差较小,拟合效果较好。这与各模型对单煤级样品的拟合结果一致。

4 结论

甲烷以超临界状态存在于煤层中,各理论吸附模型参数所反映的吸附机理存在一定的差异。B-BET-1、B-BET-2 模型完全失去物理意义,而 B-BET-3 模型却能得出比较合理的参数,并且分别对单煤级样品和将 3 个煤级样品作为整体时都具有最优的拟合效果。但同样将 p^0 视为待定参数的方法却不适于 D-R、D-A 模型对老君庙长焰煤的拟合。T-BET-3 模型的 p^0 值虽较低,但由于其本身就是一个假想的物理量,并不能据此否定该模型,其异常高的最大吸附量所反映的吸附机理有待进一步研究。

通过比较各模型分别对于单煤级样品和将 3 个样品作为整体时的拟合标准偏差,发现模型对单个样品的拟合效果与对整体样品的拟合效果具有一致性。

综合各模型对于最大吸附量、分子层数以及拟合标准偏差的比较分析,认为 T、L-F、E-L、B-BET-

3、T-BET-1 和 T-BET-2 模型是煤中甲烷超临界吸附比较理想的模型。

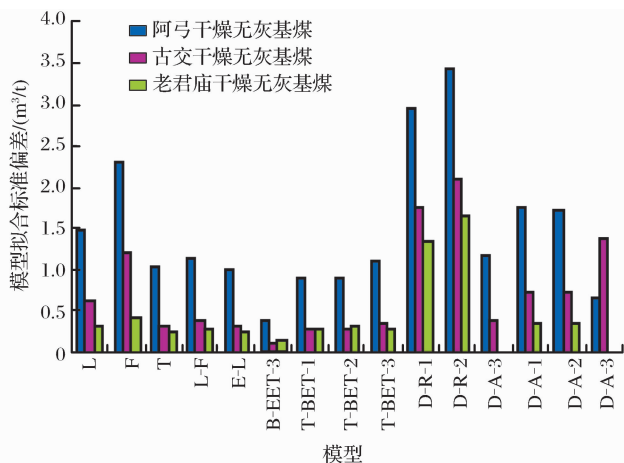
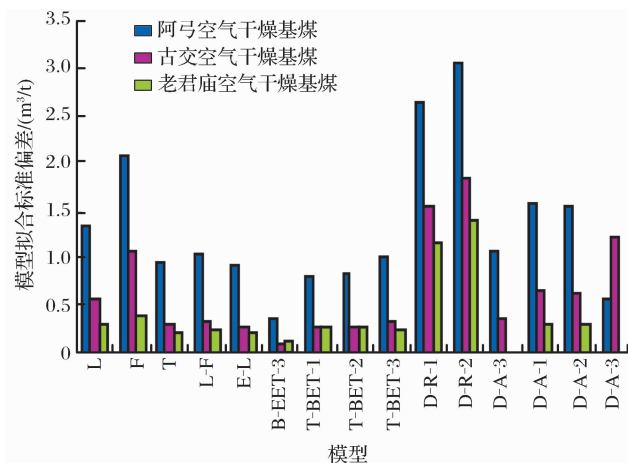


图 2 各煤级拟合标准偏差

Fig. 2 Standard deviation of each model for each sample

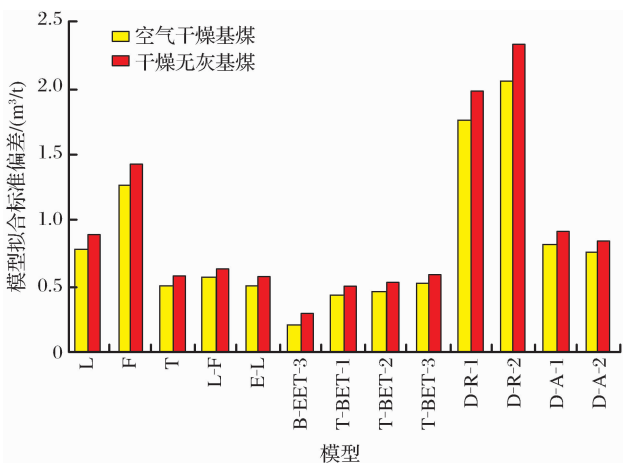


图 3 煤样整体拟合标准偏差

Fig. 3 Standard deviation of each model for entirety

参考文献 (References):

- [1] Chen Chunlin, Lin Dayang. Application of isothermal curves in estimating minable resource of coalbed methane[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2005, 34(5): 679-682. [陈春琳, 林大杨. 等温吸附曲线方法在煤层气可采资源量估算中的应用[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(5): 679-682.]
- [2] Li Anqi, Zhang Xin, Zhong Xiaogang, *et al.* Application of adsorption curve of coalbed methane in exploration and development[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(3): 80-82. [李安启, 张鑫, 钟小刚, 等. 煤层气吸附曲线在煤层气勘探开发中的应用[J]. 天然气工业, 2008, 28(3): 80-82.]
- [3] Zhou Yaping, Zhou Li. Study on the adsorption isotherms of supercritical hydrogen on activated carbon[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(2): 119-127. [周亚平, 周理. 超临界

氢在活性炭上的吸附等温线研究[J]. 物理化学学报, 1997, 13(2): 119-127.]

- [4] Yu Hongguan, Fan Weitang, Sun Maoyuan. Study on fitting models for methane isotherms adsorption of coals[J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29(4): 463-467. [于洪观, 范维唐, 孙茂远. 煤中甲烷等温吸附模型的研究[J]. 煤炭学报, 2004, 29(4): 463-467.]
- [5] Cui Yongjun, Yang Xilu. Method of volume correction for multi-component gas isothermal adsorption[J]. Coal Geology and Exploration, 2001, 29(5): 25-27. [崔永君, 杨锡禄. 多组分等温吸附测试中的体积校正方法探讨[J]. 煤田地质与勘探, 2001, 29(5): 25-27.]
- [6] Hu Tao, Ma Zhengfei, Yao Huqing. Study on high adsorption isotherms of supercritical methane[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2002, 27(2): 36-40. [胡涛, 马正飞, 姚虎卿. 甲烷超临界高压吸附等温线研究[J]. 天然气化工, 2002, 27(2): 36-40.]
- [7] Zhang Li, He Xueqiu, Wang Enyuan, *et al.* Study of absorptive characteristics of coal[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2001, 32(5): 449-451. [张力, 何学秋, 王恩元, 等. 煤吸附特性的研究[J]. 太原理工大学学报, 2001, 32(5): 449-451.]
- [8] Jiang Shuhong, Ou Chenghua. A review of Monte Carlo method for the supercritical coalbed methane absorption[J]. West China Exploration Engineering, 2009, (8): 48-51. [蒋书虹, 欧成华. 煤层气超临界吸附行为的蒙特卡罗方法研究综述[J]. 西部探矿工程, 2009, (8): 48-51.]
- [9] Liu Yuewu, Su Zhongliang, Fang Hongbin, *et al.* A review of the coalbed methane desorption/adsorption mechanisms[J]. Well Testing, 2010, 19(6): 37-44. [刘曰武, 苏中良, 方虹斌, 等. 煤层气的解吸/吸附机理研究综述[J]. 油气井测试, 2010, 19(6): 37-44.]

- [10] Jia Hengyi, Pang Yeqing, Chen Jian, *et al.* Study on supercritical adsorption of coalbed methane[J]. Beijing Electric Power College, 2012, (3): 207. [贾恒义, 庞叶青, 陈建, 等. 煤层气的超临界吸附研究[J]. 北京电力高等专科学校学报, 2012, (3): 207.]
- [11] Cui Yongjun. Adsorption of CH_4 , N_2 , CO_2 Single and Multi-component Gas on Coal[D]. Xi'an: Xi'an Branch, China Coal Research Institute, 2003: 8-126. [崔永君. 煤对 CH_4 , N_2 , CO_2 及多组分气体吸附的研究[D]. 西安: 煤炭科学总院西安分院, 2003: 8-126.]
- [12] Guo Xiaohua, Cai Wei, Ma Shangquan, *et al.* Study of applicability of methane adsorption isotherm models in different pressure range[J]. Coal Technology, 2010, 29(6): 179-182. [郭晓华, 蔡卫, 马尚权, 等. 甲烷吸附模型在不同压力区间的适用性研究[J]. 煤炭技术, 2010, 29(6): 179-182.]
- [13] Jiang Wenping, Cui Yongjun, Zhong Lingwen, *et al.* Quantum chemical study on coal surface interacting with CH_4 and H_2O [J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(4): 576-579, 583. [降文萍, 崔永君, 钟玲文, 等. 煤中水分对煤吸附甲烷影响机理的理论研究[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(4): 576-579, 583.]
- [14] Zhao Jin, Zhang Suian, Cao Lihu. Comparison of experimental adsorption between shale gas and coalbed gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(1): 176-181. [赵金, 张遂安, 曹立虎. 页岩气与煤层气吸附特征对比实验研究[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(1): 176-181.]
- [15] Qin Yong, Song Quanyou, Fu Xuehai. Discussion on reliability for co-mining the coalbed gas and normal petroleum and natural gas; Absorptive effect of deep coal reservoir under condition of balanced water[J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(4): 492-498. [秦勇, 宋全友, 傅学海. 煤层气与常规油气共采可行性探讨——深部煤储层平衡水条件下的吸附效应[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(4): 492-498.]
- [16] Guo Shihui, Wang Xiaodong. Effect of different adsorption models on the evaluation of coalbed methane reserves[J]. Well Testing and Production Technology, 2007, 28(1): 6-9. [郭世慧, 王晓冬. 不同吸附模型对煤层气藏地质储量评价的影响[J]. 试采技术, 2007, 28(1): 6-9.]
- [17] Zhou Li, Zhang Junshe, Zhou Yaping. A simple isotherm equation for modeling the adsorption equilibria on porous solids over wide temperature ranges[J]. Langmuir, 2001, 17(18): 5503-5507.
- [18] Wang Yichen. Theoretical derivation of Freundlich isothermal adsorption function[J]. Yantai Teachers College Journal; Natural Science, 1993, 9(4): 76-78. [王宜辰. Freundlich 吸附等温式的理论推导[J]. 烟台师范学院学报; 自然科学版, 1993, 9(4): 76-78.]
- [19] Chen Run, Qin Yong, Yang Zhaobiao, *et al.* Adsorption of coalbed methane and its geological significance[J]. Coal Science and Technology, 2009, 37(8): 103-107. [陈润, 秦勇, 杨兆彪, 等. 煤层气吸附及其地质意义[J]. 煤炭科学技术, 2009, 37(8): 103-107.]
- [20] Dai Shifeng, Zhang Beibei, Peng Suping, *et al.* Models of pure CO_2 and pure CH_4 adsorption on the Late Paleozoic coals from the Kailuan Coalfield, Hebei, China[J]. Acta Geologica Sinica, 2009, 83(5): 731-737. [代世峰, 张贝贝, 彭苏萍, 等. 河北开滦矿区晚古生代煤对 CO_2 和 CH_4 气体吸附模型探讨[J]. 地质学报, 2009, 83(5): 731-737.]
- [21] Chen Run. Response and Mechanism of Step-extracted Vitrain to Supercritical Methane Adsorption[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2010: 35-194. [陈润. 镜煤逐级抽提超临界吸附响应及其机理[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2010: 35-194.]
- [22] The Editorial Committee of Chemical Engineering Handbook. Chemical Engineering Handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989. [《化学工程手册》编辑委员会. 化学工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.]
- [23] Su Xianbo, Lin Yin, Lin Xiaoying, *et al.* Study of methane adsorption on coal with adsorption potential theory[J]. China Coalbed Methane, 2006, 3(2): 28-30. [苏现波, 林荫, 林晓英, 等. 吸附势理论在煤层甲烷吸附中的应用[J]. 中国煤层气, 2006, 3(2): 28-30.]
- [24] Ozawa S, Kusumi S, Ogino Y. Physical adsorption of gases at high pressure IV: An improvement of the Dubinin-asakhov adsorption[J]. Journal Colloid Interface Science, 1976: 83-89.
- [25] Amankwah K A G, Schwarz J A. A modified approach for estimating pseudovapor pressures in the application of the Dubinin-astakhov equation[J]. Carbon, 1995, 33(9): 1313-1319.
- [26] Zhou Yaping, Zhou Li. Model fitting for high pressure adsorption isotherms of hydrogen in wide range of temperature[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese University, 1998, 12(3): 209-212. [周亚平, 周理. 大温度区间氢的高压吸附等温线模型[J]. 高校化学工程学报, 1998, 12(3): 209-212.]
- [27] Dubinin M M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces[J]. Chemical Reviews, 1960, (60): 235-241.
- [28] Reich R, Ziegler W T, Rogers K A. Adsorption of methane, ethane, and ethylene gases and their binary and ternary mixtures and carbon dioxide on activated carbon at 212-301K and pressures to 35 atmospheres[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1980, (19): 336-344.
- [29] Chen Xiaochun, Sun Wei. Practical Data Handbook for Chemical Engineer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. [陈晓春, 孙巍. 化学工程师实用数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.]
- [30] Zhou Li, Li Ming, Zhou Yaping. Adsorption measurement and theoretical analysis of supercritical methane on the high surface area activated carbon[J]. Science in China: Series B, 2000, 30(1): 49-56. [周理, 李明, 周亚平. 超临界甲烷在高表面活性炭上的吸附测量及其理论分析[J]. 中国科学: B 辑, 2000, 30(1): 49-56.]
- [31] Zhang Qun, Yang Xilu. Isothermal adsorption of coals on methane under equilibrium moisture[J]. Journal of China Coal Society, 1999, 24(6): 566-570. [张群, 杨锡禄. 平衡水分条件下煤对甲烷的等温吸附特性研究[J]. 煤炭学报, 1999, 24(6): 566-570.]

Study on Supercritical Isothermal Adsorption Model of Methane in Coal

ZHAO Long, QIN Yong, YANG Zhao-biao, SHEN Jian, HAN Bei-bei, ZHANG Zheng

(School of Resources and Geoscience, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: In order to understand the physical mechanism of coalbed methane adsorption in coal in the light of mathematical models, the measurements of the isothermal methane adsorption from three coal samples with different ranks under the air dry and dry ash-free basis were fitted by the models of Langmuir, Freundlich, Toth, Langmuir-Freundlich, Extended Langmuir, BET, D-R and D-A in which the parameters have physical meanings. The p^0 was defined as the virtual saturated vapor pressure in the BET, D-R and D-A models and computed via three means. Methane adsorption behaviors of samples on two bases were compared and the microscopic mechanisms of the adsorption were discussed based on the fitted values of the parameters. The fitted effects of each model respectively for a single and all three samples were analyzed comparatively. It was suggested that the B-BET-1 and B-BET-2 models have no physical meaning for the coal samples, D-R-3 and D-A-3 models can not characterize the adsorption of the flame coal, and the mechanism of abnormally high maximum adsorption capacity from the T-BET-3 model is subjected to further discussion. Comprehensively, the T, L-F, E-L, B-BET-3, T-BET-1 and T-BET-2 models are suitable to describe the supercritical isothermal adsorption of methane in coal.

Key words: Coalbed methane; Supercritical adsorption; Virtual saturated vapor pressure

会 讯

第九届全国石油地质实验技术学术会议在郑州举行

2014年4月20—21日,第九届全国石油地质实验技术学术会议在河南省郑州市举行。本届会议由中国石油学会石油地质专业委员会、中国石油学会石油科技装备专业委员会、中国地质学会石油地质专业委员会和石油地质勘探专业标准化委员会联合主办,中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院地质实验研究中心、提高石油采收率国家企业重点实验室、中国石油油气地球化学重点实验室、中国石油油气储层重点实验室、中国石油盆地构造与油气成藏重点实验室共同承办。会议主题为“石油地质实验技术新进展与应用”,内容涉及非常规油气实验技术、油气地球化学与成藏实验技术、沉积储层实验分析技术、油气田开发实验技术和实验室建设、管理与仪器装备研发等多个领域。本届大会得到了中石油、中石化、中海油、中科院、高等院校等单位领导和专家的大力支持,参会单位有80多个、参会代表300多位。大会共收到225篇论文及摘要,其中大会报告16个、分会报告93个、展板论文近50篇,会议评选出优秀青年论文22篇。

(本刊通讯员)