



# 基于分子模拟的微观结构特征对无烟煤吸附CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>影响规律对比研究

辛鑫昕 撒占友 杨帅 王冬梅 刘杰 卢守青 邵兵

## 引用本文：

辛鑫昕, 撒占友, 杨帅, 等. 基于分子模拟的微观结构特征对无烟煤吸附CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>影响规律对比研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(3): 106–114.

XIN Xinxin, SA Zhanyou, YANG Shuai. Comparative study on effect of microstructure characteristics on adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in anthracite based on molecular simulation[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(3): 106–114.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0692>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于气水两相流的注热CO<sub>2</sub>增产CH<sub>4</sub>数值模拟研究

Numerical study of heat injection CO<sub>2</sub> to increase CH<sub>4</sub> production based on gas–water two-phase flow

煤炭科学技术. 2024, 52(3): 115–128 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0690>

#### 煤表面官能团对CH<sub>4</sub>及CO<sub>2</sub>吸附性能的影响规律研究

Study on influence of coal surface functional groups on methane and carbon dioxide adsorption properties

煤炭科学技术. 2021, 49(6): 145–151 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/a117beff-2a23-4502-9852-ffa61b2b82e0>

#### SDS/SDBS对无烟煤润湿性影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of the effect of SDS / SDBS on the wettability of anthracite

煤炭科学技术. 2022, 50(12): 185–193 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0414>

#### 水分对CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>在煤中竞争吸附特性影响研究

Investigation on the impact of water on the competitive adsorption characteristics of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> in coal

煤炭科学技术. 2024, 52(4): 243–254 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1999>

#### 煤中CH<sub>4</sub>扩散影响因素的分子动力学分析

Molecular dynamics analysis of influencing factors of CH<sub>4</sub> diffusion in coal

煤炭科学技术. 2021, 49(2): 85–92 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.02.011>

#### 基于多物理场耦合求解的煤层CO<sub>2</sub>-ECBM数值模拟研究

Numerical simulation study on coal seam CO<sub>2</sub>-ECBM based on multi-physics fields coupling solution

煤炭科学技术. 2019(9) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/45520ed1-aff3-4e38-bf2f-05038555b077>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

辛鑫昕, 撒占友, 杨 帅, 等. 基于分子模拟的微观结构特征对无烟煤吸附  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  影响规律对比研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(3): 106–114.

XIN Xinxin, SA Zhanyou, YANG Shuai, et al. Comparative study on effect of microstructure characteristics on adsorption of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  in anthracite based on molecular simulation[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(3): 106–114.

## 基于分子模拟的微观结构特征对无烟煤吸附 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 影响规律对比研究

辛鑫昕<sup>1</sup>, 撒占友<sup>1</sup>, 杨 帅<sup>2</sup>, 王冬梅<sup>1</sup>, 刘 杰<sup>1</sup>, 卢守青<sup>1</sup>, 邵 兵<sup>1</sup>

(1. 青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 山东青岛 266520; 2. 中国农业银行股份有限公司 日照东港支行, 山东日照 276800)

**摘要:** 为探究煤的孔径、芳香片层堆砌度、芳香片层延展度、气体温度、气体压力对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  竞争吸附的影响, 以晋城矿区 3 号煤为研究对象, 对不同温度、压力、孔径、芳香片层堆砌度、芳香片层延展度下煤吸附  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  二元混合气体的过程进行研究。基于工业分析、X 射线衍射试验对煤的微观结构进行测试与分析, 采用巨正则系综蒙特卡洛(GCMC)方法对煤吸附混合气体的过程进行分子模拟。结果表明: 气体压力增加有利于吸附, 压力为 5 MPa 时,  $\text{CO}_2$  的吸附量已接近饱和; 温度增加会导致煤对  $\text{CO}_2$  的最大吸附量和吸附热降低; 孔径增大会使煤对  $\text{CH}_4$  的吸附量增大, 孔径从 1 nm 增加到 2 nm,  $\text{CH}_4$  的吸附量增加最快; 随着芳香片层堆砌度的增加, 煤吸附的气体分子数变化不明显, 但单位质量煤对  $\text{CO}_2$  的吸附量呈迅速下降趋势, 对  $\text{CH}_4$  的吸附量略有降低; 随着芳香片层延展度的增加, 煤吸附的  $\text{CH}_4$  分子数缓慢增加, 吸附的  $\text{CO}_2$  分子数快速增加, 单位质量的煤对 2 种气体的吸附量变化不明显; 从吸附量和吸附热 2 个角度来看,  $\text{CO}_2$  在竞争吸附过程中均处于优势地位, 因此向煤层注入  $\text{CO}_2$  可有效驱替  $\text{CH}_4$ 。研究结果加强了分子层面对于  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  二元混合气体吸附的认识, 可为注  $\text{CO}_2$  强化煤层气开采奠定理论基础。

**关键词:** 晋城矿区; 微观结构; GCMC; 分子模拟;  $\text{CO}_2$ -ECBM

**中图分类号:** TE377      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-2336(2024)03-0106-09

### Comparative study on effect of microstructure characteristics on adsorption of $\text{CH}_4$ and $\text{CO}_2$ in anthracite based on molecular simulation

XIN Xinxin<sup>1</sup>, SA Zhanyou<sup>1</sup>, YANG Shuai<sup>2</sup>, WANG Dongmei<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>1</sup>, LU Shouqing<sup>1</sup>, SHAO Bing<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical & Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2. Rizhao East Port Branch, Agricultural Bank of China Co., Ltd., Rizhao 276800, China)

**Abstract:** In order to explore the effects of pore size, aromatic lamellar stacking degree, aromatic lamellar ductility, gas temperature and gas pressure on the competitive adsorption of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ , the No.3 coal from Jincheng mining area was taken as the research object. The adsorption process of binary mixed gas of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  in coal under different temperatures, pressures, pore diameters, aromatic lamellar stacking degrees and aromatic lamellar ductility was studied. The microstructure of coal was tested and analyzed based on industrial analysis and X-ray diffraction experiments. Molecular simulation of the process of gas mixture adsorption in coal using the Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) method. The results shown that, the increase of gas pressure was favorable for adsorption, and the adsorption capacity of  $\text{CO}_2$  was close to saturation at a pressure of 5 MPa. The increase of temperature led to a decrease in the maximum adsorption capacity and adsorption heat of  $\text{CO}_2$  in coal. The increase of pore size led to the increase of  $\text{CH}_4$  adsorption capacity in coal, with the fastest increase in  $\text{CH}_4$  adsorption occurred when pore size increased from 1 nm to 2 nm. With the increase of aromatic lamellar stacking degree, the

收稿日期: 2023-05-12      责任编辑: 宫在芹      DOI: 10.12438/cst.2023-0692

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974169); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2018PEE001); 中国科学院战略性先导科技专项课题资助项目(XDA05030100)

作者简介: 辛鑫昕(1998—), 男, 河南陕县人, 硕士研究生。E-mail: xin\_xinxin147@163.com

通讯作者: 撒占友(1969—), 男, 内蒙古赤峰人, 教授。E-mail: zhanyousa@163.com

number of gas molecules adsorbed in coal did not change significantly, but  $\text{CO}_2$  adsorption capacity of per unit mass in coal decreased rapidly, and the  $\text{CH}_4$  adsorption capacity decreased slightly. With the increase of aromatic lamellar ductility, the number of  $\text{CH}_4$  molecules adsorbed in coal increased slowly and the number of  $\text{CO}_2$  molecules adsorbed increased rapidly, and the change of the two gases adsorption capacity in coal per unit mass was not significant. From the perspective of adsorption capacity and adsorption heat,  $\text{CO}_2$  is in a dominant position in the competitive adsorption process, so injecting  $\text{CO}_2$  into coal seam can effectively displace  $\text{CH}_4$ . The results of this paper strengthened the molecular understanding of the adsorption of binary mixed gas of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ , which can lay a theoretical foundation for the enhancement of coalbed methane extraction by  $\text{CO}_2$  injection.

**Key words:** Jincheng mining area; microstructure; GCMC; molecular simulation;  $\text{CO}_2$ -ECBM

## 0 引言

注二氧化碳强化煤层气开采( $\text{CO}_2$ -Enhanced Coal Bed Methane Recovery,  $\text{CO}_2$ -ECBM)是一种典型的二氧化碳捕集、利用和储存(Carbon Dioxide Capture, Utilization and Storage, CCUS)技术<sup>[1-2]</sup>,其基本原理是利用煤层对  $\text{CO}_2$  的优先吸附性<sup>[3-4]</sup>,向煤层中注入  $\text{CO}_2$ ,不仅可以封存一定量的  $\text{CO}_2$ ,有利于缓解全球气候变暖;同时可以促进  $\text{CH}_4$  的解吸,有利于煤层气这种非常规天然气的开采,具有环境、经济双重效益。在“双碳”目标的大背景下,学者们已通过大量的宏观试验针对煤吸附  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  过程进行研究与分析,马东民等<sup>[5]</sup>开展了  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  的吸附试验并计算了两种气体的吸附热,发现  $\text{CO}_2$  的吸附热大于  $\text{CH}_4$  的吸附热,说明  $\text{CO}_2$  在竞争吸附中占据优势;杨宏民等<sup>[6]</sup>分别对无烟煤、瘦煤、气肥煤 3 种不同变质程度的煤样进行吸附实验并计算吸附量,结果表明随着煤样变质程度的加深,  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  的吸附量均增大,且  $\text{CO}_2$  的吸附量大于  $\text{CH}_4$ ;王向浩等<sup>[7]</sup>分别对高阶、低阶 2 种煤样开展了单组分和双组分吸附试验,试验结果表明高阶煤样的气体吸附能力明显强于低阶煤样。宏观层面的试验可在一定程度上揭示煤对  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的吸附规律,但却无法从微观角度深入认识吸附机理,而分子模拟可从微观角度模拟宏观试验难以进行的情景,且具有成本低、不受试验设备精度限制等优点。关于吸附过程的分子模拟,ZHOU 等<sup>[8]</sup>对褐煤中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的竞争吸附进行了分子模拟,结果表明在  $\text{CO}_2$  存在的条件下,  $\text{CH}_4$  的吸附被明显抑制;HAN 等<sup>[9]</sup>选取了 3 种不同变质程度的煤分子模型,分别进行等温吸附模拟,发现孔径相同时,高阶煤样的吸附量更大。LI 等<sup>[10]</sup>通过分子模拟发现水分子的存在会使煤吸附  $\text{CH}_4$  的能力降低;唐巨鹏等<sup>[11]</sup>采用分子模拟方法对无烟煤中  $\text{CH}_4$  分子的吸附量进行计算,发现随着含水率的增大,  $\text{CH}_4$  的吸附量呈减少趋势。

目前,关于  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  二元混合气体的吸附研

究多停留于对外因(气体温度、气体压力、含水率等)的研究,关于煤本身结构对气体吸附影响的研究较少,将试验和分子模拟 2 种手段相结合进行联合研究的成果有待补充。笔者以晋城矿区 3 号煤为研究对象,利用 X 射线衍射试验和巨正则系综蒙特卡洛(Grand Canonical Ensemble Monte Carlo, GCMC)方法,研究了煤中  $\text{CH}_4$  与  $\text{CO}_2$  二元混合气体吸附时,气体温度与压力、孔径、芳香片层堆砌度及芳香片层延展度对其吸附量、吸附热的影响规律。

## 1 煤样采集与试验测试

### 1.1 煤样采集与工业分析

晋城矿区地处山西省太行山南麓,位于沁水煤田的南端,地形以低山丘陵居多,其 3 号煤层在地层划分上属于二叠系山西组,平均煤层厚度为 6.31 m,埋藏深度一般小于 1 000 m。本次取样煤层底板埋深为 512 m,储层压力为 3.67 MPa,储层温度为 24.3 ℃。

将所取煤样经破碎、干燥后,依据标准 GB/T 30732—2014《煤的工业分析方法 仪器法》对其进行工业分析,测试地点在中国矿业大学现代分析与计算中心,所用设备为 E-MAG6600 全自动工业分析仪,此外还测试了煤样的镜质组反射率,测试结果见表 1。

表 1 煤样工业分析与镜质组反射率测试结果

Table 1 Results of industrial analysis and vitrinite reflectance test of coal samples %

煤样编号	工业分析				$R_o$
	$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{ad}}$	$V_{\text{ad}}$	$FC_{\text{ad}}$	
J <sub>1</sub>	1.65	10.92	9.62	77.81	2.51
J <sub>2</sub>	1.12	16.68	8.02	74.18	2.65
J <sub>3</sub>	1.98	9.23	7.24	81.55	3.05
J <sub>4</sub>	1.43	10.05	7.02	81.50	3.07
J <sub>5</sub>	1.12	21.90	7.65	69.33	2.99
J <sub>6</sub>	2.98	11.92	7.98	77.12	2.67

### 1.2 X 射线衍射分析

所用 X 射线衍射仪为德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型衍射仪,检测器开口为 2.82°,测角仪

半径为250 mm,入射侧与衍射侧索拉狭缝均为 $2.5^\circ$ ,扫描速度为 $0.07\sim0.20$  s/步,采样间隔为0.019 450步,得到的前3个煤样XRD原始图谱如图1所示。

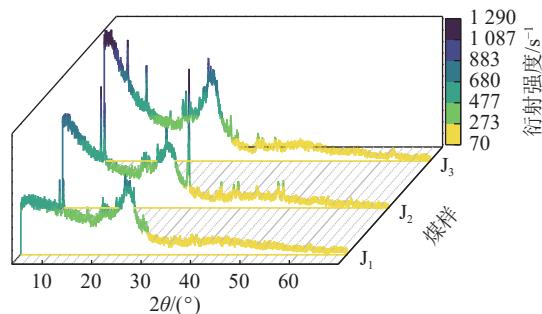


图1 煤样的XRD原始图谱

Fig.1 XRD initial patterns of coal samples

由图1可知,除了尖锐的矿物质衍射峰,在 $2\theta=26^\circ$ 附近出现了典型的石墨衍射峰002峰,说明煤与石墨的结构具有相似之处。另外,根据SHI等<sup>[12]</sup>、朱亚明等<sup>[13]</sup>对煤X射线衍射结果的研究,在 $2\theta=43^\circ$ 附近还存在一个低矮衍射峰100峰。煤样的002峰实际为排列规整的微晶碳峰和无定形碳峰 $\gamma$ 峰叠加的结果<sup>[13-14]</sup>,因此煤样的002峰均不对称。J3的002峰最尖锐,推测可能与挥发分有关,同时J3的100峰最为明显,衍射强度最大。

为进一步获得煤样XRD的定量参数,使用Origin软件对煤样的XRD图谱进行分峰拟合,并基于分峰拟合得到的衍射角、半高宽,使用布拉格公式和谢乐公式计算煤样芳香片层的网面间距 $d_{002}$ 、芳香片层的延展度 $L_a$ 和芳香片层的堆砌度 $L_c$ <sup>[15]</sup>:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \quad (1)$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta_{100}\cos\theta_{100}} \quad (2)$$

$$L_c = \frac{0.94\lambda}{\beta_{002}\cos\theta_{002}} \quad (3)$$

式中: $\lambda$ 为X射线的波长,取0.154 056 nm; $\theta_{100}$ 为100峰所对应的衍射角,( $^\circ$ ); $\theta_{002}$ 为002峰所对应的衍射角,( $^\circ$ ); $\beta_{100}$ 为100峰的拟合半高宽,rad; $\beta_{002}$ 为002峰的拟合半高宽,rad。计算结果见表2。

表2 煤样的芳香核参数

Table 2 Aromatic kernel parameters of coal samples

煤样编号	$2\theta_{002}/(^\circ)$	$\beta_{002}/(^{\circ})$	$2\theta_{100}/(^\circ)$	$\beta_{100}/(^{\circ})$	$d_{002}/\text{nm}$	$L_a/\text{nm}$	$L_c/\text{nm}$
J <sub>1</sub>	25.923	4.051	42.533	6.288	0.343 4	2.772	2.102
J <sub>2</sub>	25.546	3.950	43.459	5.816	0.348 4	3.006	2.154
J <sub>3</sub>	26.079	3.990	43.692	4.456	0.341 4	3.927	2.135

由表2可知,煤的芳香片层延展度 $L_a$ 、芳香片层堆砌度 $L_c$ 和芳香片层网面间距 $d_{002}$ 可定量表征芳香核的大小。其中, $L_a$ 表征芳香核的横向延展度, $d_{002}$ 和堆砌层数共同决定了 $L_c$ 的大小,而 $L_c$ 表征纵向堆砌度。因此 $L_a$ 和 $L_c$ 是影响煤芳香核横向和纵向维度的关键参数。

## 2 分子模型构建与计算方法

### 2.1 分子模型的构建

由X射线衍射试验可知,煤具有类石墨结构,因此基于无机晶体结构数据库(Inorganic Crystal Structure Database, ICSD)中的石墨晶胞参数( $a=b=0.2464$  nm),使用Materials Studio软件的Visualizer模块进行构建煤分子模型。首先,将石墨单胞去除对称性,再结合X射线衍射数据(单胞参数 $c=d_{002}$ ),构建煤的单胞模型;再进行超晶胞化,超胞的芳香片层堆砌层数 $C$ 由 $L_c/d_{002}$ 进位取整确定,芳香片层延展倍数 $N$ 由 $L_a/a$ 舍位取整确定,超胞的延展度 $L_A$ 由石墨晶胞参数 $a$ 与延展倍数 $N$ 共同确定,即 $L_A=a\times N$ ,超胞的堆砌度 $L_C$ 由芳香片层的网面间距 $d_{002}$ 与堆砌层数 $C$ 共同确定,即 $L_C=d_{002}\times C$ 。

超胞化后,进行建层操作即可构建煤的分子模型,两层(即两个超胞)之间的真空层即为孔,孔径以真空层厚度表示。

通过计算,J<sub>1</sub>、J<sub>2</sub>、J<sub>3</sub>的芳香片层堆砌层数均为7层,芳香片层延展倍数分别为11、12、15倍,延展度分别为2.710、2.957、3.696 nm,堆砌度分别为2.404、2.439、2.390 nm,这与X射线衍射测得的数据接近,说明了所构建煤分子模型的合理性。所构建孔径为1 nm的J<sub>3</sub>煤分子模型如图2所示,J<sub>1</sub>、J<sub>2</sub>同理。所构建的J<sub>1</sub>、J<sub>2</sub>、J<sub>3</sub>煤分子模型用以研究气体

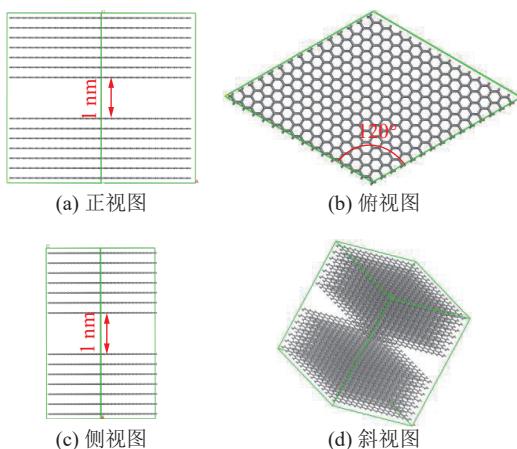


图2 孔径为1 nm的J<sub>3</sub>煤分子模型

Fig.2 Molecular model of J<sub>3</sub> coal with a pore size of 1 nm

温度和气体压力对 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 二元混合气体吸附的影响。

此外, 为研究煤的孔径、芳香片层延展度和芳香片层堆砌度对 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 二元混合气体吸附的影响, 以单一因素为变量, 构建不同孔径、不同芳香片层堆砌度、不同芳香片层延展度的煤分子模型(单胞参数  $c=d_{002}=0.343\text{4}$ , 以 J<sub>1</sub> 的 X 射线衍射数据为基础)。

所构建不同类型煤分子模型的超胞参数见表 3, 表中的研究变量  $C$ (芳香片层堆砌层数)控制  $L_C$  的大小, 研究变量  $N$ (芳香片层延展倍数)控制  $L_A$  的大小。

表 3 煤分子模型的超胞参数

Table 3 Supercell parameters of coal molecular models

编号	变量	$K/\text{nm}$	$C/\text{层}$	$N/\text{倍}$	$L_A/\text{nm}$	$L_C/\text{nm}$
J-K-1		1	7	11	2.710	2.404
J-K-2		2	7	11	2.710	2.404
J-K-3	孔径 $K$	3	7	11	2.710	2.404
J-K-4		4	7	11	2.710	2.404
J-K-5		5	7	11	2.710	2.404
J-C-4		1	4	11	2.710	1.374
J-C-5		1	5	11	2.710	1.717
J-C-6	芳香片层堆砌层数 $C$	1	6	11	2.710	2.060
J-C-7		1	7	11	2.710	2.404
J-C-8		1	8	11	2.710	2.747
J-N-9		1	7	9	2.218	2.404
J-N-10		1	7	10	2.464	2.404
J-N-11	芳香片层延展倍数 $N$	1	7	11	2.710	2.404
J-N-12		1	7	12	2.957	2.404
J-N-13		1	7	13	3.203	2.404

CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体分子也使用 Visualizer 模块进行构建。经几何优化后的气体分子参数见表 4, 几何优化使用 Forcite 模块中的 Geometry Optimization 任务, 精度为 Fine, 力场选用 COMPASS, 范德华相互作用采用 Atom Based, 非键截断距离为 1.55 nm, 样条宽度为 0.1 nm, 缓冲宽度为 0.05 nm。

表 4 几何优化后的气体分子参数

Table 4 Parameters of gas molecules after geometric optimizing

吸附质分子	键长/nm	键角/(°)
CH <sub>4</sub>	0.110	109.471
CO <sub>2</sub>	0.116	179.979

## 2.2 模型验证

计算 CH<sub>4</sub> 在 J<sub>1</sub>、J<sub>2</sub>、J<sub>3</sub> 煤分子模型中的吸附热, 将其与试验测试得到的吸附热进行比对, 即可验证所建煤分子模型的合理性。亨利常数  $K$  的定义如式(4)<sup>[16]</sup> 所示:

$$K = \left[ \frac{q}{p} \right]_{\lim_p \rightarrow 0} = \frac{V_{\text{cell}}}{kTN} \sum \exp \left[ -\frac{U(r, \theta)}{kT} \right] \quad (4)$$

式中:  $K$  为亨利常数;  $q$  为吸附量, 个/晶胞;  $p$  为吸附质分压, MPa;  $N$  为模拟步长;  $r$  为吸附质分子的位置自由度;  $\theta$  为吸附质分子的角度自由度;  $U(r, \theta)$  为吸附质分子在位置  $r$  和角度  $\theta$  时的能量, kJ/mol;  $V_{\text{cell}}$  为吸附剂的晶胞体积, cm<sup>3</sup>。

吸附热  $Q_{\text{st}}$  可由 Van't Hoff 方程式得到, 如式(5)<sup>[17]</sup> 所示:

$$Q_{\text{st}} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) \quad (5)$$

式中:  $Q_{\text{st}}$  为吸附热, kJ/mol;  $R$  为气体常数;  $T$  为温度, K;  $K$  为亨利常数。

对式(5)进行积分可得:

$$\ln K = -\frac{Q_{\text{st}}}{RT} + C \quad (6)$$

使用 Materials Studio 软件的 Henry constant 任务可计算得到  $\ln K$  和  $T^{-1}$  的关系, 进而根据公式(6)即可计算得到吸附热  $Q_{\text{st}}$ 。10~50 °C(283.15~323.15 K)煤吸附 CH<sub>4</sub> 的拟合结果如图 3 所示, 可计算得到 CH<sub>4</sub> 在 3 个煤分子模型中的吸附热分别为 15.21、15.16、15.23 kJ/mol, 这与卢守青等<sup>[18]</sup>通过试验测得的 CH<sub>4</sub> 在高阶煤中的吸附热相一致。

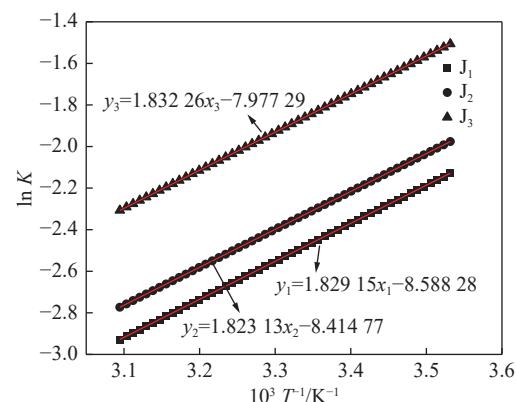


图 3 10~50 °C 煤吸附 CH<sub>4</sub> 的拟合结果

Fig.3 Fitting results of CH<sub>4</sub> adsorption on coal at 10–50 °C

## 2.3 计算方法与参数设置

使用 Materials Studio 软件的 Sorption 模块计算气体吸附过程的吸附量和吸附热, 将煤分子模型视为具有刚性的结构, 将气体分子视为非极性分子, 只

考虑气体分子与煤模型原子之间的非键相互作用，采用周期性边界条件<sup>[19]</sup>。

计算方法使用 Metropolis，分子交换被接受概率为 39%、构象异构化被接受概率为 20%、转动被接受概率为 20%、平动被接受概率为 20%，力场选用 COMPASS，静电相互作用和范德华相互作用分别采用 Ewald、Atom based，非键截断距离的值为 1.55 nm，Ewald 精度为  $4.1868 \times 10^{-4}$  mol，样条宽度、缓冲宽度的值分别为 0.1、0.05 nm<sup>[15,17,22,25]</sup>。压力与逸度的转换通过 Peng-Robinson 状态方程进行计算<sup>[20]</sup>。

对于外因，实际储层温度为 24.3 °C，因此将模拟温度范围设置为 293.15 ~ 313.15 K(间隔 10 K)；实际储层压力为 3.67 MPa，因此将模拟压力范围设置为 1 ~ 7 MPa(间隔 1 MPa)用以计算。此温度与压力范围，未使 CO<sub>2</sub> 达到超临界状态，因此 CO<sub>2</sub> 为气态。对于煤本身结构，以表 3 所构建的不同类型分子模型为吸附剂，对实际储层温度(24.3 °C)和储层压力(3.67 MPa)下的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 二元混合气体竞争吸附进行模拟计算，参与吸附的两种气体比例均为 1 : 1。

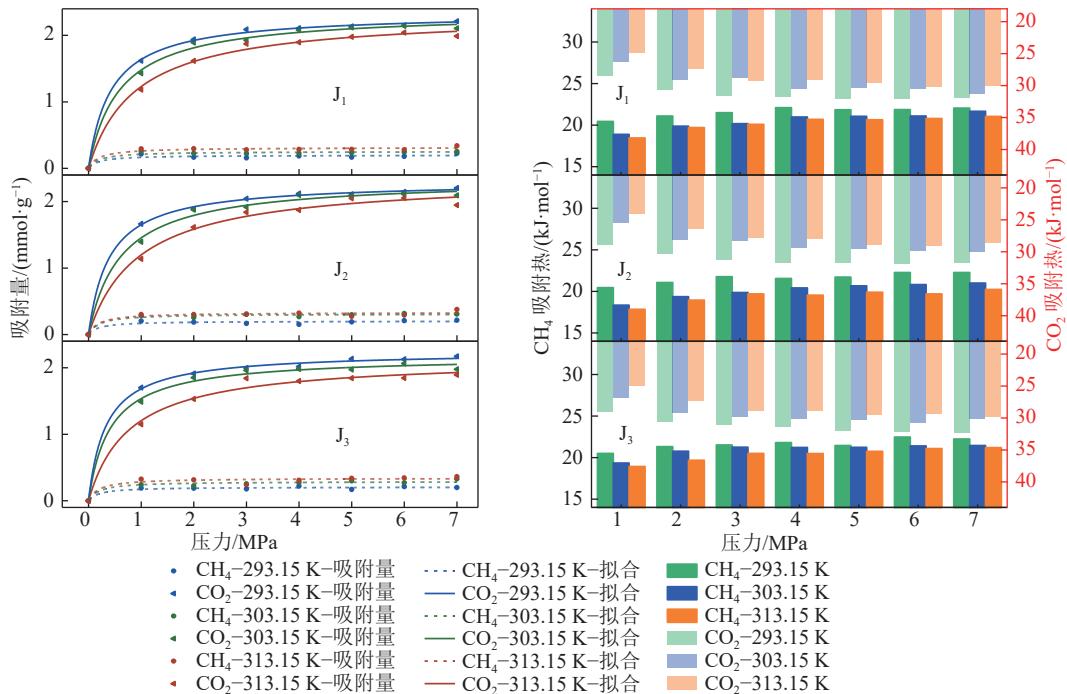


图 4 不同温度、压力下的吸附量和吸附热

Fig.4 Adsorption capacity and heat of adsorption at different temperatures and pressures

在 3 个煤分子模型中，CO<sub>2</sub> 的最大吸附量均接近 2 mmol/g，而 CH<sub>4</sub> 的最大吸附量不到 0.5 mmol/g，CO<sub>2</sub> 吸附量大于 CH<sub>4</sub>，这与 LI 等<sup>[24]</sup>、范志辉等<sup>[25]</sup>的 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 二元混合气体竞争吸附计算结果变化趋势相一致，说明 CO<sub>2</sub> 在竞争吸附过程中占据优势

### 3 结果与讨论

#### 3.1 温度与压力的影响

煤在不同温度、压力下对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 二元混合气体的吸附量和吸附热如图 4 所示，吸附量拟合所用 Langmuir I 型拟合方程如式(7)<sup>[21]</sup> 所示：

$$n_{\text{abs}} = n_{\text{max}} \frac{bp}{1 + bp} \quad (7)$$

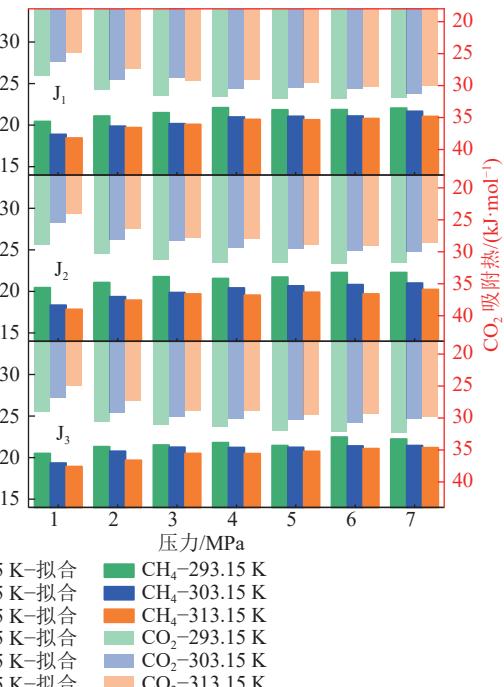
式中： $n_{\text{abs}}$  为 CO<sub>2</sub> 的绝对吸附量，mmol/g； $n_{\text{max}}$  为 CO<sub>2</sub> 的最大吸附量，mmol/g； $b$  为 Langmuir 系数，MPa<sup>-1</sup>； $p$  为压力，MPa。

Materials Studio 软件计算所得吸附量单位为个/晶胞，通过式(8)<sup>[22]</sup> 转换为常用单位：

$$1 \text{ 个/晶胞} = \frac{10^3}{N_A \times M} \text{ mmol/g} \quad (8)$$

式中： $N_A$  为阿伏伽德罗常数， $6.02 \times 10^{23}$ ，mol<sup>-1</sup>； $M$  为晶胞单元质量，g/晶胞。

由图 4 可知，3 个煤样的气体吸附量变化趋势均符合 Langmuir 方程 I 型等温线，这与 ZHOU 等<sup>[8]</sup>、LI 等<sup>[10]</sup>、HAN 等<sup>[23]</sup>的研究结果相一致。



地位。

拟合的  $R^2$  均大于 0.9，说明拟合效果较好。对于同一煤样，随着温度升高，煤样的吸附量有所减少，气体吸附能力降低，说明相对较低的温度有利于吸附。原因可能是高温加速了分子之间的碰撞，缩短

了气体分子的停留时间。同一温度下,对于同一煤样,压力为 5 MPa 时,吸附量已接近饱和,因此以 5 MPa 注入  $\text{CO}_2$  为宜。

吸附热可表示吸附能力的大小,是吸附模拟的重要参数。由图 4 可知,2 种气体的吸附热均小于 42 kJ/mol,说明煤吸附  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  的过程为物理吸附。 $\text{CO}_2$  的吸附热始终高于  $\text{CH}_4$ ,说明煤对  $\text{CO}_2$  的吸附能力更强。随着压力的增加,两种气体的吸附热均有所增加,但增加幅度并不大,变化趋势与吸附量的拟合曲线具有一致性。温度越低,吸附热越大,说明较低的温度有利于吸附。

### 3.2 孔径的影响

以实际储层温度和储层压力( $T=24.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=3.67\text{ MPa}$ )为模拟的工况,对孔径为 1~5 nm 的煤分子模型进行  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  二元混合气体的吸附模拟计算,得到的不同孔径下煤吸附量和孔隙体积见表 5,可以看出,随着孔径的增加,煤对  $\text{CH}_4$  的吸附量持续增加。孔径每增加 1 nm,吸附  $\text{CH}_4$  分子数分别增加了 11.516、1.497、4.407、2.096 个,单位质量煤的  $\text{CH}_4$  吸附量分别增加了 0.283、0.037、0.108、0.052 mmol/g,孔径从 1 nm 增加到 2 nm,  $\text{CH}_4$  的吸附量增加最快。 $\text{CO}_2$  的吸附量变化很小,吸附  $\text{CO}_2$  的分子数量范围为 77.903~83.258 个,而单位质量煤的  $\text{CO}_2$  吸附量范围则为 1.916~2.048 mmol/g。若进一步增大气体压力,则会吸附更多的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  分子。

表 5 不同孔径煤的吸附量与孔隙体积

Table 5 Adsorption capacity and pore volume of coal with different pore sizes

孔径/nm	吸附 $\text{CH}_4$ 分子数/个	吸附 $\text{CO}_2$ 分子数/个	吸附气体总数/个	单位质量煤的 $\text{CH}_4$ 吸附量/(mmol·g <sup>-1</sup> )	单位质量煤的 $\text{CO}_2$ 吸附量/(mmol·g <sup>-1</sup> )	单位质量煤的气体吸附总量/(mmol·g <sup>-1</sup> )	孔隙体积/nm <sup>3</sup>
1	8.292	80.392	88.684	0.204	1.977	2.181	6.37
2	19.808	77.903	97.711	0.487	1.916	2.403	12.96
3	21.305	79.186	100.491	0.524	1.948	2.472	19.10
4	25.712	79.469	105.181	0.632	1.955	2.587	25.51
5	27.808	83.258	111.066	0.684	2.048	2.732	32.13

另外,在 5 种不同孔径下,无论是整个煤分子模型吸附的气体分子数,还是单位质量煤的气体吸附量, $\text{CO}_2$  均大于  $\text{CH}_4$ ,这反映了  $\text{CO}_2$  的竞争吸附优势性。

随孔径的增加,气体总吸附量不断增大,这与孔隙体积的大小有关。通过 Materials Studio 软件的 Connolly 算法(Connolly 半径设置为 0.1 nm)可获得煤的孔隙体积<sup>[26-27]</sup>。可以看出,随着煤孔径的增加,煤的孔隙体积呈增大趋势,说明孔径越大,煤的气体吸附点位越多,越有利于吸附。

### 3.3 芳香片层堆砌层数的影响

芳香片层堆砌层数为 4、6、8 时二元混合气体的吸附构型如图 5 所示,其中,红色代表  $\text{CH}_4$  分子的吸附概率,绿色代表  $\text{CO}_2$  分子的吸附概率。可以看出,在不同堆砌层数下, $\text{CO}_2$  始终具有明显的吸附优势, $\text{CH}_4$  在竞争吸附过程中处于弱势地位,但两种气体的吸附量变化并不明显。煤吸附的气体分子个数如图 6 所示,由图可知,随芳香片层堆砌层数的增加,煤吸附的气体分子个数变化不大, $\text{CH}_4$  气体分子数在 6.998~8.885 个,差值为 1.887 个, $\text{CO}_2$  气体分子数在 80.645~83.156 个,差值为 2.511 个。

3.67 MPa)为模拟的工况,对孔径为 1~5 nm 的煤分子模型进行  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  二元混合气体的吸附模拟计算,得到的不同孔径下煤吸附量和孔隙体积见表 5,可以看出,随着孔径的增加,煤对  $\text{CH}_4$  的吸附量持续增加。孔径每增加 1 nm,吸附  $\text{CH}_4$  分子数分别增加了 11.516、1.497、4.407、2.096 个,单位质量煤的  $\text{CH}_4$  吸附量分别增加了 0.283、0.037、0.108、0.052 mmol/g,孔径从 1 nm 增加到 2 nm,  $\text{CH}_4$  的吸附量增加最快。 $\text{CO}_2$  的吸附量变化很小,吸附  $\text{CO}_2$  的分子数量范围为 77.903~83.258 个,而单位质量煤的  $\text{CO}_2$  吸附量范围则为 1.916~2.048 mmol/g。若进一步增大气体压力,则会吸附更多的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  分子。

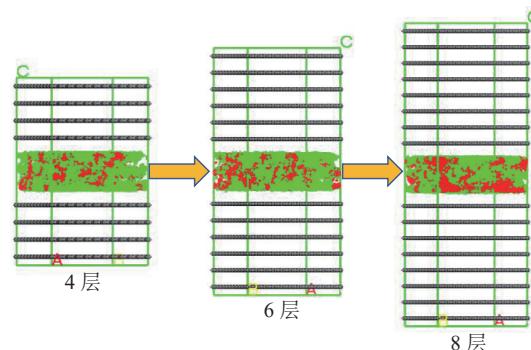


图 5 不同堆砌层数下的二元混合气体吸附构型  
Fig.5 Adsorption configuration of binary gas mixture under different stacking layers

进一步算出不同堆砌层数下单位质量煤对气体的吸附量,如图 7 所示。由图可知,随芳香片层堆砌层数增加,单位质量煤对  $\text{CH}_4$  的吸附量仅略有降低,对  $\text{CO}_2$  的吸附量呈逐渐降低趋势,每增加一层, $\text{CO}_2$  的吸附量分别减少 18.96%、19.18%、13.18%、11.80%。

不同堆砌层数下气体的吸附热如图 8 所示,由图可知,吸附热均小于 42 kJ/mol,为物理吸附,两种气体的吸附热均变化不大,但  $\text{CO}_2$  的吸附热始终大于  $\text{CH}_4$ ,说明  $\text{CO}_2$  具有吸附优势。

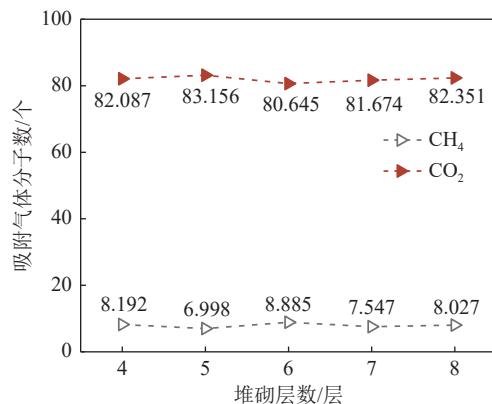


图6 不同堆砌层数下煤吸附气体分子数

Fig.6 Number of gas molecules adsorbed by coal under different stacking layers

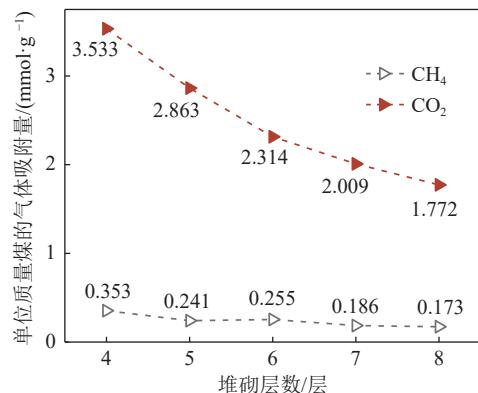


图7 不同堆砌层数下单位质量煤的气体吸附量

Fig.7 Gas adsorption capacity of coal per unit mass under different stacking layers

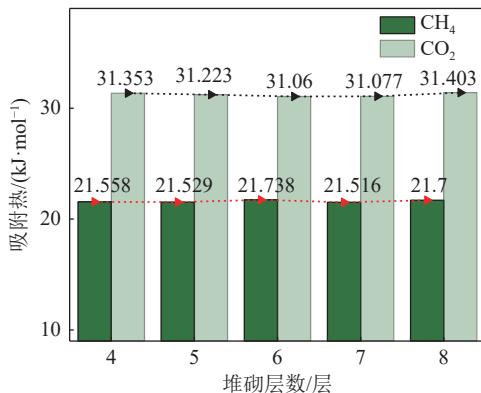


图8 不同堆砌层数下气体的吸附热

Fig.8 Adsorption heat of gas under different stacking layers

### 3.4 芳香片层延展度的影响

芳香片层延展倍数为9、11、13时，二元混合气体的吸附构型如图9所示，由图可知，不同延展倍数下的气体吸附量变化明显，随着延展倍数的增加， $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 的吸附量均增大。煤吸附的气体分子个数如图10所示，煤对 $\text{CH}_4$ 的吸附分子数呈缓慢增加

趋势，对 $\text{CO}_2$ 的吸附分子数呈快速增加趋势，延展度每增加一倍，吸附 $\text{CO}_2$ 的分子数分别增加17.81%、26.54%、16.97%、16.89%。

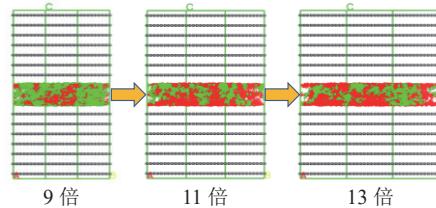


图9 不同延展倍数下的二元混合气体吸附构型

Fig.9 Adsorption configurations of binary gas mixtures at different extension multiples

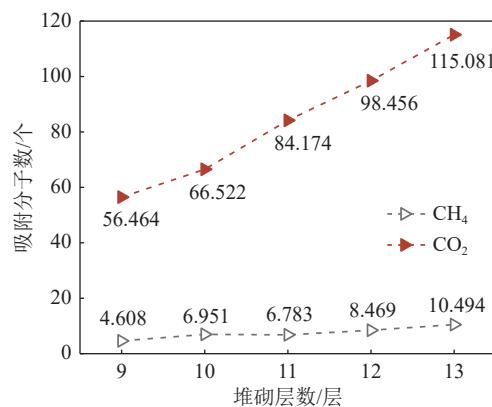


图10 不同延展倍数下煤吸附气体分子数

Fig.10 Number of gas molecules adsorbed by coal under different extension multiples

不同延展倍数下单位质量煤对 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 的吸附量如图11所示，由图可知，随芳香片层延展倍数的增加，单位质量煤对2种气体的吸附量变化并不明显， $\text{CH}_4$ 吸附量在0.167~0.207 mmol/g，差值仅为0.04 mmol/g， $\text{CO}_2$ 吸附量在1.98~2.075 mmol/g，差值仅为0.095 mmol/g。

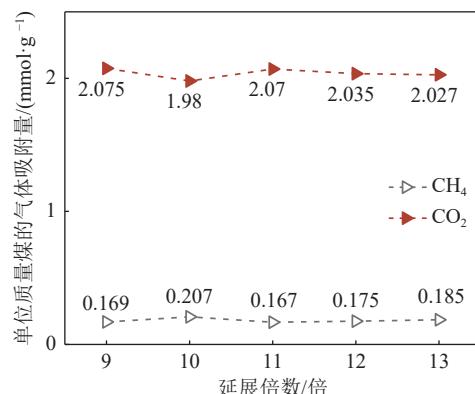


图11 不同延展倍数下单位质量煤的气体吸附量

Fig.11 Gas adsorption capacity of coal per unit mass under different extension multiples

不同延展倍数下气体的吸附热如图 12 所示,由图可知,吸附过程为物理吸附(吸附热均小于 42 kJ/mol),且吸附热变化不明显。

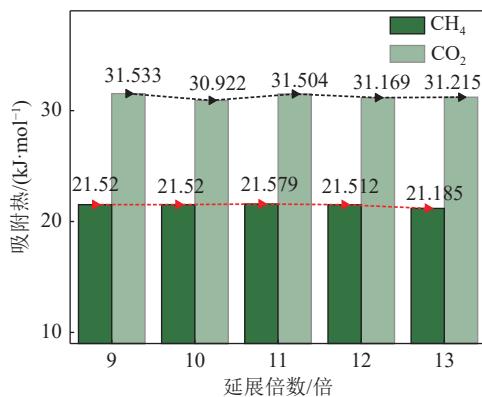


图 12 不同延展倍数下气体的吸附热

Fig.12 Adsorption heat of gas at different extension multiples

此外,由图 12 可知,在不同延展倍数下,煤更易吸附 CO<sub>2</sub> 气体,相对于 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 气体具有吸附优势。

## 4 结 论

1) 随气体压力的增加,气体吸附量变化趋势与 Langmuir I 型方程相符合,压力为 5MPa 时 CO<sub>2</sub> 的吸附量已接近饱和,以此压力注气为宜。

2) 温度增加会抑制吸附,导致煤对 CO<sub>2</sub> 的最大吸附量降低,吸附热也有所降低,以相对较低的温度注气为宜。

3) 随孔径的增大,由于孔隙体积的增加,煤对气体的总吸附量增大,对 CO<sub>2</sub> 的吸附量基本不变,对 CH<sub>4</sub> 的吸附量持续增加,孔径从 1 nm 增加到 2 nm, CH<sub>4</sub> 的吸附量增加最快。

4) 煤芳香片层堆砌度的增加对煤吸附的气体分子数影响较小,但会降低单位质量煤对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的吸附量。

5) 煤芳香片层延展度的增加会导致煤吸附的气体分子数增加,但对单位质量煤吸附的 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 量无明显影响。

6) 从吸附量和吸附热 2 个角度来看,CO<sub>2</sub> 在 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 二元混合气体竞争吸附过程中均处于优势地位。

## 参考文献(References):

- [1] 何学秋,田向辉,宋大钊.煤层 CO<sub>2</sub> 安全封存研究进展与展望[J].煤炭科学技术,2022,50(1):212–219.  
HE Xueqiu, TIAN Xianghui, SONG Dazhao. Progress and expectation of CO<sub>2</sub> sequestration safety in coal seams[J]. Coal Science

and Technology, 2022, 50(1): 212–219.

- [2] 魏 宁,刘胜男,李小春,等. CO<sub>2</sub> 地质利用与封存的关键技术清单[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(6): 14–25.  
WEI Ning, LIU Shengnan, LI Xiaochun, et al. Key technologies inventory of CO<sub>2</sub> geological utilization and storage[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(6): 14–25.
- [3] 张洪涛,文冬光,李义连,等. 中国 CO<sub>2</sub> 地质埋存条件分析及有关建议[J]. 地质通报, 2005, 24(12): 1107–1110.  
ZHANG Hongtao, WEN Dongguang, LI Yilian, et al. Conditions for CO<sub>2</sub> geological sequestration in China and some suggestions[J]. Geological Bulletin of China, 2005, 24(12): 1107–1110.
- [4] 叶建平,张 兵,韩学婷,等. 深煤层井组 CO<sub>2</sub> 注入提高采收率关键参数模拟和试验[J]. 煤炭学报, 2016, 41(1): 149–155.  
YE Jianping, ZHANG Bing, HAN Xuetong, et al. Well group carbon dioxide injection for enhanced coalbed methane recovery and key parameter of the numerical simulation and application in deep coalbed methane[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(1): 149–155.
- [5] 马东民,李来新,李小平,等. 大佛寺井田 4 号煤 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 吸附解吸实验比较[J]. 煤炭学报, 2014, 39(9): 1938–1944.  
MA Dongmin, LI Laixin, LI Xiaoping, et al. Contrastive experiment of adsorption-desorption between CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in Coal Seam 4 of Dafosi Coal Mine[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(9): 1938–1944.
- [6] 杨宏民,梁龙辉,等.压扩散下 CO<sub>2</sub> 对不同变质程度煤中 CH<sub>4</sub> 置换效应的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2018, 46(5): 55–59.  
YANG Hongmin, LIANG Longhui. Influence of CO<sub>2</sub> on the replacement effect of CH<sub>4</sub> in coal of different metamorphic grade under isobaric diffusion[J]. Coal Geology & Exploration, 2018, 46(5): 55–59.
- [7] 王向浩,王延忠,张 磊,等. 高、低煤阶 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 竞争吸附解吸置换效果分析[J]. 非常规油气, 2018, 5(3): 46–51.  
WANG Xianghao, WANG Yanzhong, ZHANG Lei, et al. Research on CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> competitive adsorption, desorption and replacement effect of high and low rank coal[J]. Unconventional Oil and Gas, 2018, 5(3): 46–51.
- [8] ZHOU W, WANG H, ZHANG Z, et al. Molecular simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O competitive adsorption and diffusion in brown coal[J]. RSC Advances, 2019, 9(6): 3004–3011.
- [9] HAN Q, DENG C, JIN Z, et al. Molecular simulation of the adsorption characteristics of methane in pores of coal with different metamorphic degrees[J]. Molecules, 2021, 26(23): 7217.
- [10] LI J, WANG Y, CHEN Z, et al. Effects of moisture, salinity and ethane on the competitive adsorption mechanisms of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> with applications to coalbed reservoirs: a molecular simulation study[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 95: 104151.
- [11] 唐巨鹏,马 圆,田虎楠. 基于蒙特卡洛方法的无烟煤中甲烷分子吸附量模拟研究[J]. 地球物理学进展, 2017, 32(4): 1823–1827.  
TANG Jupeng, MA Yuan, TIAN Hunan. Molecular simulation of methane adsorption amount in anthracite coal based on Monte Carlo method[J]. Progress in Geophysics, 2017, 32(4): 1823–1827.

1827.

- [12] SHI Q, QIN B, BI Q, et al. An experimental study on the effect of igneous intrusions on chemical structure and combustion characteristics of coal in Daxing Mine, China[J]. *Fuel*, 2018, 226: 307–315.
- [13] 朱亚明, 赵雪飞, 高丽娟, 等. 煤系针状焦微晶结构的XRD与Raman分峰拟合定量研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(6): 1919–1924.  
ZHU Yaming, ZHAO Xuefei, GAO Lijuan, et al. Quantitative study of the microcrystal structure on coal based on needle coke with curve-fitted of XRD and raman spectrum[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(6): 1919–1924.
- [14] 柴双奇, 曾强. 基于量子化学的准东五彩湾煤分子结构模型构建与特征分析[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4504–4516.  
CHAI Shuangqi, ZENG Qiang. Molecular model construction and structural characteristics analysis of Wucaiwān coal in Eastern Junggar Coalfield based on quantum chemistry theory[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(12): 4504–4516.
- [15] 唐巨鹏, 邱于曼, 马圆. 煤中CH<sub>4</sub>扩散影响因素的分子动力学分析[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(2): 85–92.  
TANG Jupeng, QIU Yuman, MA Yuan. Molecular dynamics analysis of influencing factors of CH<sub>4</sub> diffusion in coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(2): 85–92.
- [16] 熊秀章, 沈喜洲, 周涵, 等. 几种吡啶衍生物在八面沸石中吸附的分子模拟[J]. *计算机与应用化学*, 2008, 25(12): 1553–1556.  
XIONG Xiuzhang, SHEN Xizhou, ZHOU Han, et al. Molecular simulation of pyridine derivatives sorption in faujasite zeolite[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2008, 25(12): 1553–1556.
- [17] 荆雯. 甲烷在构造煤中吸附和扩散的分子模拟[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.  
JING Wen. Molecular simulation of adsorption and diffusion of methane in deformed coal [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010.
- [18] 卢守青, 撒占友, 张永亮, 等. 高阶原生煤和构造煤等量吸附热分析[J]. 煤矿安全, 2019, 50(4): 169–172.  
LU Shouqing, SA Zhanyou, ZHANG Yongliang, et al. Analysis on isosteric adsorption heat of high-rank normal coal and de-

formed coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2019, 50(4): 169–172.

- [19] 刘洁翔, 董梅, 秦张峰, 等. 二甲苯在AlPO<sub>4</sub>-5分子筛中吸附的分子模拟研究[J]. *分子催化*, 2005, 19(1): 41–45.  
LIU Jiexiang, DONG Mei, QIN Zhangfeng, et al. Molecular simulation of xyleneadsorption in AlPO<sub>4</sub>-5 molecular sieves[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2005, 19(1): 41–45.
- [20] MATHIAS P M, COPEMAN T W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of the various forms of the local composition concept[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1983, 13: 91–108.
- [21] SANDOVAL D R, YAN W, MICHELSSEN M L, et al. Modeling of shale gas adsorption and its influence on phase equilibrium[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(17): 5736–5747.
- [22] 韩金轩. 含水煤层中气体吸附、解吸-扩散的分子模拟研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.  
HAN Jinxuan. Molecular simulation of gas adsorption, desorption and diffusion in water-bearing coal seam [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.
- [23] HAN Q, DENG C, GAO T, et al. Molecular simulation on competitive adsorption differences of gas with different pore sizes in coal[J]. *Molecules*, 2022, 27(5): 1594.
- [24] LI J, SUN C. Molecular insights on competitive adsorption and enhanced displacement effects of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in coal for low-carbon energy technologies[J]. *Energy*, 2022, 261: 125176.
- [25] 范志辉. 不同煤阶煤大分子建模及吸附机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.  
FAN Zhihui. Study on macromolecular modeling and adsorption mechanism of coal with different coal rank [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- [26] CONNOLLY M L. Analytical molecular surface calculation[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1983, 16(5): 548–558.
- [27] ZEITLER T R, ALLENDORF M D, GREATHOUSE J A. Grand canonical monte carlo simulation of low-pressure methane adsorption in nanoporous framework materials for sensing applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(5): 3492–3502.