



移动扫码阅读

唐巨鹏,邱于曼,马圆.煤中 $\text{CH}_4$ 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. doi:10.13199/j.cnki.est.2021.02.011

TANG Jupeng, QIU Yuman, MA Yuan. Molecular dynamics analysis of influencing factors of  $\text{CH}_4$  diffusion in coal [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(2): 85-92. doi:10.13199/j.cnki.est.2021.02.011

# 煤中 $\text{CH}_4$ 扩散影响因素的分子动力学分析

唐巨鹏,邱于曼,马圆

(辽宁工程技术大学 力学与工程学院,辽宁 阜新 123000)

**摘要:**为从微观角度分析煤中甲烷扩散影响因素,以孙家湾、大同、双鸭山3种煤样为研究对象,基于XRD衍射试验结果,构建3种煤大分子结构模型,采用分子动力学模拟方法,研究压力、温度、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 对 $\text{CH}_4$ 分子在煤中扩散的影响,揭示了不同影响因素下煤中 $\text{CH}_4$ 扩散系数变化规律。研究结果表明:压力增加, $\text{CH}_4$ 分子在3种煤中扩散系数先减小后趋于稳定,当压力增大到一定值后孙家湾、大同、双鸭山3种煤中 $\text{CH}_4$ 分子扩散系数将分别稳定于 $1.084 \times 10^{-8}$ 、 $0.770 \times 10^{-8}$ 、 $1.137 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ;相同压力条件下,3种煤中 $\text{CH}_4$ 分子扩散速率由大到小顺序为双鸭山煤、孙家湾煤、大同煤。温度升高, $\text{CH}_4$ 分子在3种煤中的均方位移均增大,有利于其扩散,不利于其吸附;温度变化对 $\text{CH}_4$ 分子在3种煤中扩散速率影响程度由大到小为孙家湾煤、双鸭山煤、大同煤。在一定范围内,水体积分数增加对 $\text{CH}_4$ 分子扩散具有阻碍作用,含水饱和度增加对孙家湾与大同煤中 $\text{CH}_4$ 分子扩散速率影响较大,对双鸭山煤中 $\text{CH}_4$ 分子扩散速率影响较小,注水采气法对孙家湾煤矿与大同煤矿更有效。随 $\text{CO}_2$ 体积分数增加, $\text{CH}_4$ 分子扩散系数减小。 $\text{CO}_2$ 对煤中 $\text{CH}_4$ 分子扩散抑制作用由强到弱为大同煤、孙家湾煤、双鸭山煤。与 $\text{H}_2\text{O}$ 相比, $\text{CO}_2$ 对 $\text{CH}_4$ 分子在煤层中的扩散抑制作用更强,从分子动力学扩散系数角度表明煤层注 $\text{CO}_2$ 采气法更有效。

**关键词:**甲烷;分子动力学;煤;吸附;扩散系数

**中图分类号:**TD713    **文献标志码:**A    **文章编号:**0253-2336(2021)02-0085-08

## Molecular dynamics analysis of influencing factors of $\text{CH}_4$ diffusion in coal

TANG Jupeng, QIU Yuman, MA Yuan

(School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** In order to analyze the influence factors of methane diffusion in coal from the microscopic point of view, taking three kinds of coal samples from Sunjiawan, Datong and Shuangyashan mining areas as the research objects, based on the XRD results, three kinds of coal macromolecular structure models were constructed. The effects of pressure, temperature,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on the diffusion of  $\text{CH}_4$  molecules in coal were studied by molecular dynamics simulation. The change law of  $\text{CH}_4$  diffusion coefficient in coal under different influence factors is given. The results show that with the increase of pressure, the diffusion coefficient of  $\text{CH}_4$  molecules in the three coals decreases first and then tends to be stable. When the pressure increases to a certain value, the diffusion coefficient of  $\text{CH}_4$  molecules in the three coals from Sunjiawan, Datong and Shuangyashan will be stable at  $1.084 \times 10^{-8}$ ,  $0.770 \times 10^{-8}$  and  $1.137 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , respectively. Under the same pressure condition, the order of  $\text{CH}_4$  molecular diffusion rate from large to small is Shuangyashan coal, Sunjiawan coal, Datong coal. With the increase of temperature, the mean orientation shift of  $\text{CH}_4$  in the three kinds of coal increases, which is conducive to the diffusion of  $\text{CH}_4$  molecules, but not conducive to its adsorption. The effect of temperature change on the diffusion rate of  $\text{CH}_4$  molecules in three kinds of coal is from the largest to the least as Sunjiawan coal, Shuangyashan coal, Datong coal. Within a certain range, the increase of  $\text{H}_2\text{O}$  content has a hindrance to the diffusion of  $\text{CH}_4$  molecules. The increase of  $\text{H}_2\text{O}$  content has a greater effect on the diffusion rate of  $\text{CH}_4$  molecules in Sunjiawan and Datong coals, but a smaller effect on the diffusion rate of  $\text{CH}_4$  molecules in Shuangyashan coals.  $\text{H}_2\text{O}$  gas injection method is more effective in Sunjiawan and Datong coals. The molecular diffusion coefficient of  $\text{CH}_4$  decreases with the increase of  $\text{CO}_2$  content. The inhibition effect of  $\text{CO}_2$  on the diffusion of  $\text{CH}_4$  molecules in coal is stronger to weaker than that in mining areas, Shuangyashan.

收稿日期:2020-11-15;责任编辑:朱恩光

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874165);辽宁“兴辽英才计划”资助项目(XLYC1902106)

作者简介:唐巨鹏(1976—),男,辽宁锦州人,教授,博士。Tel:0418-5110066,E-mail:jupengt@126.com

yashan coal. Compared with  $H_2O$ ,  $CO_2$  has a stronger inhibition effect on the diffusion of  $CH_4$  molecules in coal seam. From the perspective of molecular dynamics diffusion coefficient, the coal seam  $CO_2$  injection gas recovery method is more effective.

**Key words:** methane; molecular dynamics; coal; adsorption; diffusion coefficient

## 0 引言

煤层气(又称煤矿瓦斯或煤田沼气)是赋存于煤层中,以腐殖质为主的有机质在成煤过程中形成的非常规天然气。研究表明,煤层气是可代替天然气的优质高效清洁能源<sup>[1]</sup>。关于煤中甲烷扩散过程,学者们从不同角度出发,利用不同方法,开展了大量研究。CARLSON<sup>[2]</sup>计算优化了 Given, Wiser, Solomon, Shinn 四种经典烟煤大分子模型。国内外学者<sup>[3-7]</sup>采用分子模拟方法研究了流体热力学与吸附性质,证实采用分子模拟方法所预测的热力学性质与试验值吻合良好。VAN<sup>[8]</sup>研究表明水分子优先吸附于官能团处形成团簇,团簇不断增大直至侵入石墨层。李希建<sup>[9]</sup>采用分子模拟技术研究了煤对瓦斯的吸附,表明煤的孔隙率、灰分、水分与温度等对煤的吸附特性均有影响,其中灰分影响最大。章丽娜<sup>[10]</sup>研究了构造煤中  $CH_4$  的扩散,分析了煤分子结构等因素对煤中  $CH_4$  扩散系数的影响,分析得到升高温度能够加快煤层气的生成。张廷山等<sup>[11-13]</sup>利用分子动力学方法进一步研究了页岩有机质纳米孔隙对  $CH_4$  的吸附作用及微观原理,随温压的增加, $CH_4$  沿 Z 方向的相对密度呈较小的下降趋势;而  $CH_4$  的自扩散系数随埋深的增加而增大,与吸附热及吸附量的变化原因一致。李育辉等<sup>[14]</sup>用 Fick 扩散定律将煤基质视为等当量球形,对煤中扩散特性进行了描述,结果表明吸附-解吸速率均随压力及煤样气体积分数的增加而增加近年来,学者们通过研究发现分形多孔介质中扩散已不能完全满足 Fick 扩散定律,产生了“扩散慢化”效应<sup>[15]</sup>。目前,煤中甲烷扩散特性主要是通过扩散系数表征,由于研究目标不同,国内外学者采取了不同测试方法。其中瓦斯突出研究通常采用常压解吸法测定煤屑扩散系数。石油天然气行业普遍结合气相色谱法,采

用规则块样测试烃类在岩石中扩散系数。煤层气井采气过程中动态模拟则普遍使用钻孔样品常压解吸法确定解吸时间,用于近似描述扩散特性。以上研究对精确描述煤层中  $CH_4$  运移方式和扩散机理仍有部分欠缺。

目前国内外学者主要分析不同测试方法对扩散系数影响。实际上分子各自的扩散性质与温度、压力以及分子间相互作用具有直接关系,用试验方法确定扩散性质目前仍存在较大困难。分子模拟已广泛应用于小分子在多孔材料中的扩散行为研究。大量研究成果表明分子模拟方法是分析多孔材料吸附特征及机理的有力工具,采用分子模拟技术可以对煤的吸附特性展开数值模拟研究。因此从分子动力学角度研究温度、压力、 $CO_2$ 、 $H_2O$  对  $CH_4$  分子在煤中扩散影响,考察不同因素下煤中  $CH_4$  分子扩散系数变化规律,对瓦斯运移扩散机理准确认识和煤层气开发利用具有重要参考意义。

## 1 模型构建和参数选择

### 1.1 煤大分子结构模型构建

研究煤物理化学性质和行为的一种重要方法是根据煤各种结构参数进行推断和假想建立煤结构模型。由于受多种因素影响,煤结构不均匀并具有高度复杂性。大量研究表明,煤是由大小不一的芳核或芳香微晶石墨片层组成<sup>[16]</sup>,取阜新孙家湾矿太上层,山西大同晋华宫煤矿和黑龙江双鸭山东保卫煤矿煤样,采样方法标准按 GB/T482—2008《煤层煤样采取方法》,所有样品采集后立即用保鲜膜包好,防止污染和氧化。将所采煤样磨碎至粒径 0.127 mm,煤样在真空环境中干燥 5~6 h,其工业、元素和煤岩分析结果见表 1。

表 1 3 种煤样的工业、元素和煤岩分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis and petrographic analysis of three coal samples

煤样	工业分析/%				元素分析/%				显微煤岩组成质量分数/%		
	$A_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$w(C)$	$w(H)$	$w(O)$	$w(N)$	$w(S)$	镜质组	惰质组	类脂组
孙家湾	4.18	18.99	38.87	76.67	5.21	14.71	1.26	2.15	90.21	3.20	5.97
大同	4.19	4.97	27.15	78.12	4.21	16.25	0.88	0.54	54.74	43.66	1.06
双鸭山	2.87	12.62	45.60	78.28	4.45	16.93	0.16	0.18	87.59	9.42	0.99

将3种煤样进行XRD衍射试验研究,并利用煤XRD分析数据,结合无机晶体结构数据库ICSD中石墨晶胞参数,构建不同煤大分子结构模型。X射线衍射分析在D/max-RINT2500型X射线多晶衍射仪上进行,靶材为铜靶。将煤样粉末样品添装在铝支架上,试验条件为:电压40 kV,电流30 mA,发散狭缝角度D<sub>s</sub>=1°,接收狭缝宽度R<sub>s</sub>=0.3 mm,防散射狭缝角度S<sub>s</sub>=1°(自动),角惯量ω=10°/min,5°~80°扫描,衍射强度单位为CPS,Pa·s,步长0.04°。分析得到XRD谱图,进而可以求得3种煤的芳香片层间距d<sub>002</sub>,芳香片层大小L<sub>a</sub>和L<sub>c</sub>等芳核参数。计算方法见式(1)~式(3)。

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

表2 3种煤样的XRD参数

Table 2 XRD parameters of three coal samples

煤样	2θ <sub>002</sub> /(°)	β <sub>002</sub> /(°)	d <sub>002</sub> /nm	L <sub>c</sub> /nm	2θ <sub>100</sub> /(°)	β <sub>100</sub> /(°)	L <sub>a</sub> /nm
孙家湾	24.03	0.36	0.370	0.415	40.72	0.21	1.440
大同	24.52	0.35	0.363	0.425	43.11	0.26	1.179
双鸭山	26.48	0.29	0.336	0.517	43.88	0.20	1.536

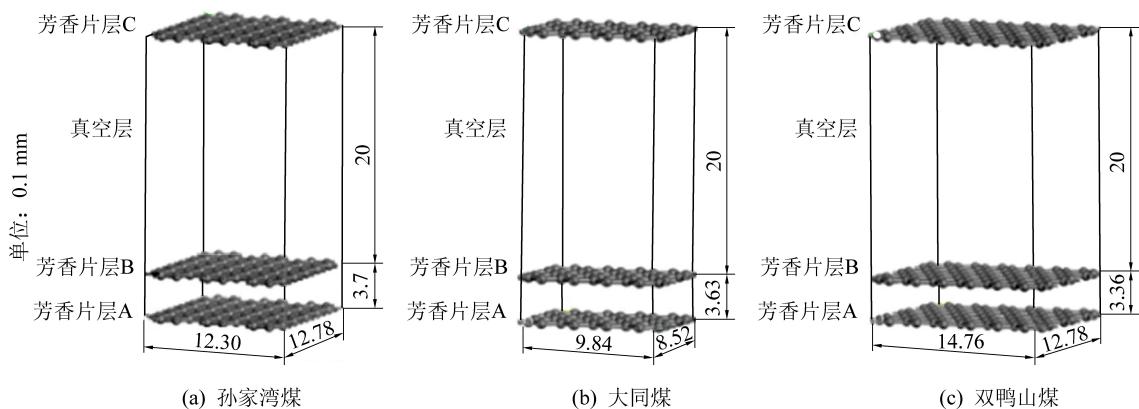


图1 3种煤大分子结构模型

Fig.1 Macromolecular structure model of three coal samples

## 1.2 计算方法

分子动力学计算选取温度298 K,压力10 MPa下的饱和吸附CH<sub>4</sub>分子模型作为初始模型(图2)。

选取COMPASS力场,NVT系综(粒子数、体积、压力恒定)并采用周期性边界条件,利用Andersen控温方法进行分子动力学模拟。由玻尔兹曼分布随机产生各分子起始速度。确定模拟时间为100 ps,时间步长为1.0 fs,每1 000步记录1次体系轨迹信息,结果如图3所示。

扩散系数D(t)用于描述扩散粒子随机运动,通过分子动力学模拟分析原子轨迹,得到均方位移(Mean square displacement,MSD)其由式(4)Einstein方程计算获得:

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

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

式中:d<sub>002</sub>为芳香碳层面间距,0.1 nm;L<sub>a</sub>、L<sub>c</sub>分为平行和垂直芳香微晶片层宽度0.1 nm;λ为X射线波长,取0.154 056 nm;θ<sub>002</sub>、θ<sub>100</sub>、β<sub>002</sub>和β<sub>100</sub>分别为两峰的峰位和积分半高宽,°;石墨晶胞参数边长a=246 nm,b=426 nm,参数c根据XRD中实测芳香微晶片层层面间距确定,即c=d<sub>002</sub>。模型超晶胞参数由L<sub>a</sub>和L<sub>c</sub>确定,超晶胞长宽A和B分别由L<sub>a</sub>/a、L<sub>a</sub>/b取整确定,超晶胞层数C由L<sub>c</sub>/d<sub>002</sub>进位取整确定。选取较稳定面分析,真空层(狭缝孔高度)取2 nm。计算结果见表2,图1为3种煤大分子结构模型。

$$D(t) = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \right\} \quad (4)$$

式中:N为粒子数目;t为模拟时间;r<sub>i</sub>(t)、r<sub>i</sub>(0)分别为粒子i在t时刻和初始时刻位置坐标。

## 2 结果分析

### 2.1 孔隙压力对CH<sub>4</sub>扩散的影响

为研究孔隙压力对CH<sub>4</sub>分子扩散影响。计算温度为298 K,压力分别为2、4、6、8、10 MPa时,3种煤中CH<sub>4</sub>分子扩散系数。结果表明:随着压力增大,煤对CH<sub>4</sub>吸附性增强,煤基质吸附气体时发生内向膨胀变形,使得孔隙减小,扩散阻力增大,扩散速度降低。因此压力增加有利于煤中CH<sub>4</sub>分子吸附,不利

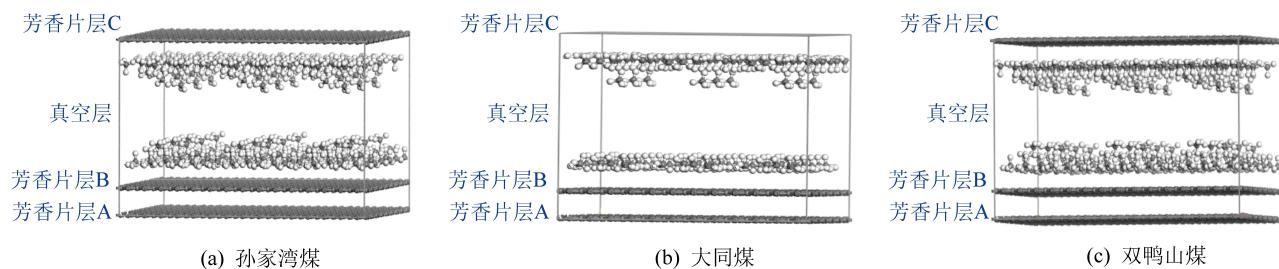


图 2 3 种煤分子动力学模拟初始构型

Fig.2 Initial configurations of molecular dynamics simulation of three coal samples

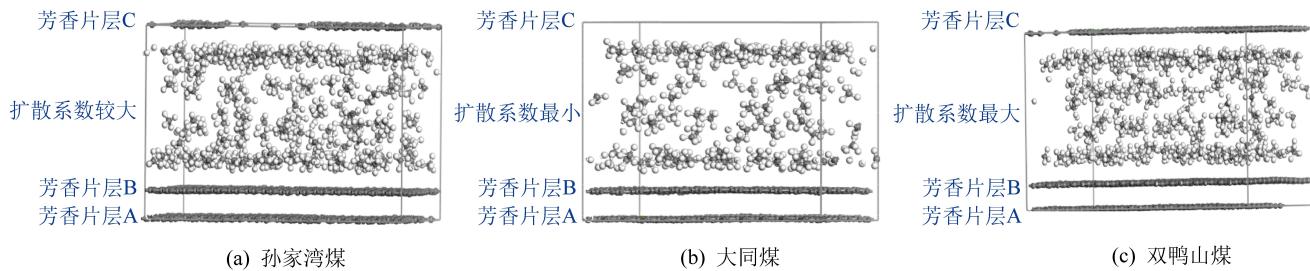


图 3 3 种煤中  $\text{CH}_4$  分子扩散后构型

Fig.3 Configuration of  $\text{CH}_4$  molecules after diffusion in three coal samples

于其扩散。但随着压力的增加煤中  $\text{CH}_4$  分子吸附量增加减慢,由此推测在分子结构中,随着煤对  $\text{CH}_4$  分子的吸附,孔隙尺寸减小,因此随着压力的增加煤对  $\text{CH}_4$  吸附性增强的影响减弱。

比较3种煤扩散系数发现：相同压力条件下，双鸭山煤中 $\text{CH}_4$ 分子扩散系数最大，孙家湾煤中 $\text{CH}_4$ 分子扩散系数次之，大同煤中 $\text{CH}_4$ 分子扩散系数最小，见表3。

图 4 中, 压力从 2 MPa 增加到 6 MPa,  $\text{CH}_4$  扩散系数急剧降低, 孙家湾、大同、双鸭山 3 种煤扩散系数分别从  $1.341 \times 10^{-8}$ 、 $0.987 \times 10^{-8}$ 、 $1.316 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  降低至  $1.164 \times 10^{-8}$ 、 $0.840 \times 10^{-8}$ 、 $1.208 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , 分

别降低了 13.20%、14.89%、8.21%。压力从 6 MPa 增到 10 MPa,  $\text{CH}_4$  扩散系数分别从  $1.164 \times 10^{-8}$ 、 $0.840 \times 10^{-8}$ 、 $1.208 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  降低至  $1.124 \times 10^{-8}$ 、 $0.813 \times 10^{-8}$ 、 $1.160 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , 相较于 6 MPa 时分别降低了 3.44%、3.21%、3.97%。可见, 压力高于 6 MPa 时, 压力继续增加会对  $\text{CH}_4$  分子扩散行为的影响减弱。此结论与文炎杰等<sup>[17]</sup> 得出的压力增大, 煤对  $\text{CH}_4$  的吸附性增强, 但扩散速度降低的研究结果相一致。并计算出压力增大到一定值后孙家湾、大同、双鸭山 3 种煤中  $\text{CH}_4$  分子扩散系数将分别稳定于  $1.084 \times 10^{-8}$ 、 $0.770 \times 10^{-8}$ 、 $1.137 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ; 煤层  $\text{CH}_4$  分子扩散速率由大到小顺序为双鸭山煤、孙家湾煤、大同煤。

表 3 不同压力下 3 种煤中  $\text{CH}_4$  吸附量与扩散系数

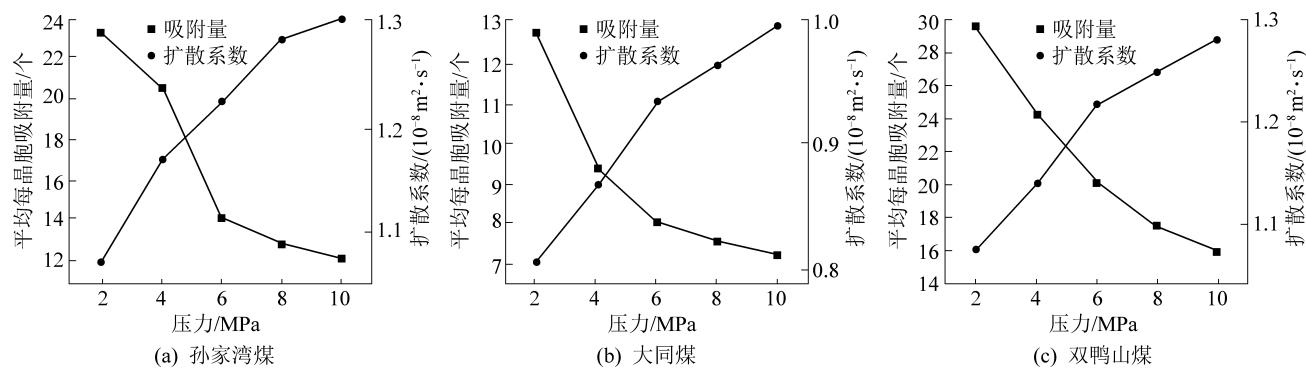
**Table 3** Adsorption capacity and diffusion coefficient of  $\text{CH}_4$  in three coal samples under different pressures

压力/MPa	平均每晶胞吸附量/个			扩散系数/(10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )		
	孙家湾	大同	双鸭山	孙家湾	大同	双鸭山
2	12	7	16	1.341	0.987	1.316
4	17	9	20	1.288	0.881	1.255
6	20	11	25	1.164	0.840	1.208
8	23	12	27	1.138	0.825	1.178
10	24	13	29	1.124	0.813	1.160

## 2.2 温度对 $\text{CH}_4$ 扩散的影响

煤炭开采过程中温度变化对煤层气运移影响较大,计算压力为 10 MPa,温度分别为 288、298、308、318、328 K 时,孙家湾、大同、双鸭山 3 种煤中  $\text{CH}_4$  分子扩散过程。

3种煤中 $\text{CH}_4$ 扩散系数与吸附量随温度的变化情况如图5所示。随温度升高,3种煤中 $\text{CH}_4$ 分子吸附量逐渐降低,扩散系数增大。分析原因:温度升高, $\text{CH}_4$ 分子热运动加剧,与煤大分子结构间相互作用减弱,导致煤大分子结构对 $\text{CH}_4$ 分子束缚能力减

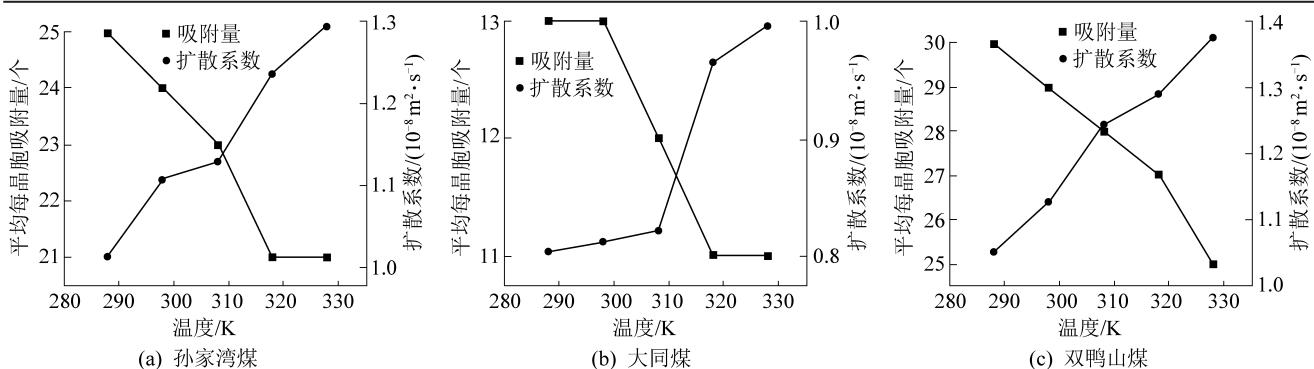
图4 不同煤中CH<sub>4</sub>扩散系数与吸附量随压力变化Fig.4 Change of CH<sub>4</sub> diffusion coefficient and adsorption amount with pressure in different coals

小,吸附态CH<sub>4</sub>分子可克服与煤的相互作用逃逸出来,因此,温度升高有利于煤层气扩散,此结论与降文萍等<sup>[18]</sup>研究结果一致。相同温度条件下,CH<sub>4</sub>分子在3种煤中扩散速度由快到慢顺序为双鸭山煤、孙家湾煤、大同煤,温度变化对CH<sub>4</sub>分子在3种煤中扩散速率影响程度由大到小为孙家湾煤、双鸭山煤、

大同煤。由图5可知,在孙家湾煤和大同煤中当温度增大至一定值时,其吸附量几乎不再发生变化,但在双鸭山煤中,其吸附量还在减小,由此可得升高温度对采气效率的增加是有限的。因此,煤层气开采过程中可以通过适当升高温度或者与其他方法相结合来提高采气效率。

表4 不同温度下3种煤中CH<sub>4</sub>吸附量与扩散系数Table 4 Adsorption capacity and diffusion coefficient of CH<sub>4</sub> in three coal samples at different temperatures

温度/K	平均每晶胞吸附量/个			扩散系数/(10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )		
	孙家湾	大同	双鸭山	孙家湾	大同	双鸭山
288	25	13	30	1.017	0.804	1.095
298	24	13	29	1.124	0.813	1.160
308	23	12	28	1.151	0.821	1.262
318	21	11	27	1.275	0.965	1.304
328	21	11	25	1.344	0.996	1.377

图5 不同煤中CH<sub>4</sub>扩散系数与吸附量随温度变化Fig.5 Change of CH<sub>4</sub> diffusion coefficient and adsorption amount with temperature in different coals

### 2.3 煤层含水饱和度对CH<sub>4</sub>扩散的影响

从分子动力学角度研究煤层不同含水饱和度对CH<sub>4</sub>(摩尔组分比1:1)扩散影响。计算温度为298 K,压力为10 MPa时煤层不同含水率下3种煤中CH<sub>4</sub>分子吸附量与扩散系数。因大同煤与孙家湾煤,双鸭山煤的大分子构建模型差别较大,因此在添加H<sub>2</sub>O分子个数时,大同煤含水饱和度与另外2种

煤存在差别。根据3种煤中CH<sub>4</sub>分子吸附量V与含水饱和度W线性拟合公式如下:

$$\text{孙家湾煤} \quad V = -0.38W + 23.65$$

$$\text{大同煤} \quad V = -0.19W + 12.63$$

$$\text{双鸭山煤} \quad V = -0.48W + 29.07$$

煤层含水饱和度分别为0、4%、7%、14%、20%的孙家湾煤和双鸭山煤以及含水饱和度分别为0、

7%、13%、18%、23%的大同煤中  $\text{CH}_4$  分子扩散系数见表 5。

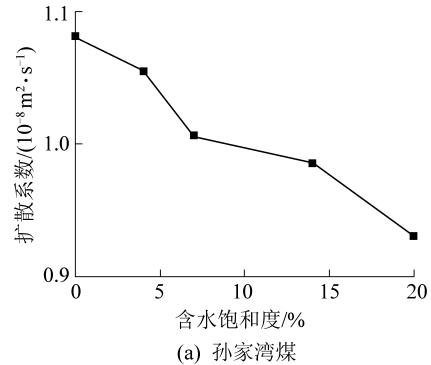
表 5 煤层不同含水饱和度时 3 种煤中  $\text{CH}_4$  扩散系数

Table 5  $\text{CH}_4$  diffusion coefficient in three coal samples with different  $\text{H}_2\text{O}$  content in coal seam

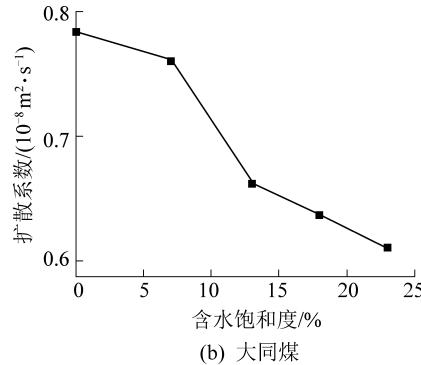
煤层含水饱和度/%	扩散系数/( $10^{-8}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		
	孙家湾煤	大同煤	双鸭山煤
0(0)	1.124	0.813	1.160
4(7)	1.095	0.797	1.154
7(13)	1.029	0.724	1.149
14(18)	1.007	0.706	1.147
20(23)	0.939	0.689	1.142

注:括号中数据为大同煤含水饱和度。

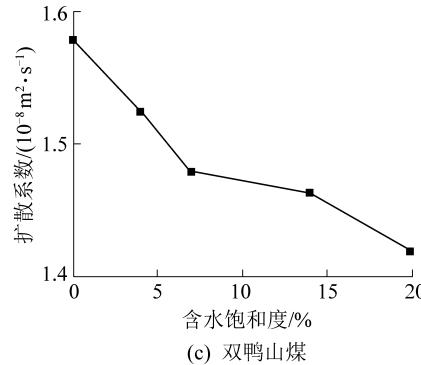
由表 5 可得,随含水饱和度增加,3 种煤中  $\text{CH}_4$  分子扩散系数均降低。表明在  $\text{H}_2\text{O}$  分子进入煤岩孔隙后,占据一定的孔体积,降低了孔隙比表面积,



(a) 孙家湾煤



(b) 大同煤



(c) 双鸭山煤

图 6 不同煤中  $\text{CH}_4$  扩散系数随含水饱和度变化

Fig.6 Variation of  $\text{CH}_4$  diffusion coefficient with  $\text{H}_2\text{O}$  content in different coals

## 2.4 $\text{CO}_2$ 对 $\text{CH}_4$ 扩散的影响

$\text{CO}_2$  在瓦斯气体体积分数仅次于  $\text{CH}_4$ , 在部分煤层中体积分数可达 20%。为研究  $\text{CO}_2$  体积分数对  $\text{CH}_4$  (摩尔组分比 1:1) 在煤层中扩散影响,计算温度为 298 K, 压力为 10 MPa 时,  $\text{CO}_2$  体积分数分别为 0、4%、7%、14%、20% 的孙家湾煤和双鸭山煤, 以及  $\text{CO}_2$  体积分数分别为 0、7%、13%、18%、23% 的大同煤中  $\text{CH}_4$  分子扩散系数, 见表 6 (括号中为大同煤  $\text{CO}_2$  体积分数)。3 种煤中  $\text{CH}_4$  分子扩散系数随煤层  $\text{CO}_2$  体积分数变化如图 7 所示。

由表 6 和图 7 可得, 随着  $\text{CO}_2$  体积分数增加,  $\text{CH}_4$  分子扩散系数显著降低。分析原因:  $\text{CO}_2$  动力学直径小于  $\text{CH}_4$  (二者分别为 0.33、0.38 nm), 前者更易于扩散。在压力、温度相同的条件下, 与  $\text{CH}_4$  分子相比, 煤吸附  $\text{CO}_2$  膨胀量变大,  $\text{CO}_2$  体积分数增加时, 煤大分子结构会膨胀变形而变大, 气体运移孔隙直径减小, 与  $\text{CH}_4$  分子相比, 更有利于  $\text{CO}_2$  扩散。同

增加煤粒内部扩散阻力, 致使  $\text{CH}_4$  吸附量减少, 不易形成较大浓度梯度。因此, 在一定含水饱和度范围内,  $\text{H}_2\text{O}$  体积分数会导致  $\text{CH}_4$  扩散系数减小, 扩散速率减慢, 与赵俊龙等<sup>[19]</sup>研究结果一致。这也从分子动力学角度证明了煤层注  $\text{H}_2\text{O}$  采气方法的可行性。

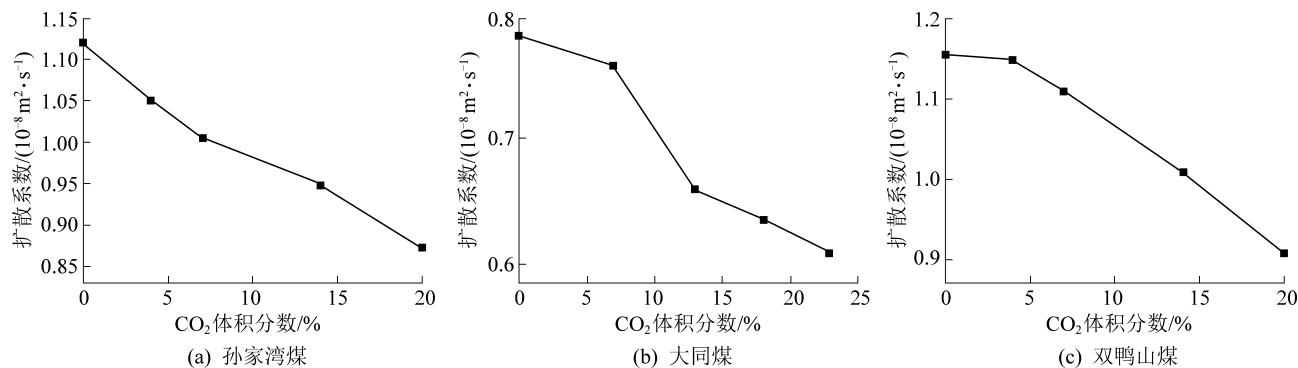
孙家湾煤、大同煤以及双鸭山煤中含水饱和度由 0 增至 20% (23%) 时,  $\text{CH}_4$  分子扩散系数分别减小了  $0.185 \times 10^{-8}$ 、 $0.124 \times 10^{-8}$ 、 $0.018 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , 分别减小了 16.46%、15.25%、1.55%。由此可得, 含水饱和度对孙家湾与大同煤中  $\text{CH}_4$  分子扩散影响较大, 对双鸭山煤中  $\text{CH}_4$  分子扩散影响较小, 因此煤层注  $\text{H}_2\text{O}$  采气法更适用于孙家湾煤矿与大同煤矿。由图 6 可得, 煤层含水饱和度越高,  $\text{CH}_4$  扩散系数越小, 即  $\text{CH}_4$  扩散越慢, 与陈向军等<sup>[20]</sup>研究的在初始阶段水分的增加会引起初始瓦斯解吸速度的快速减小的结果相一致。

时,  $\text{CO}_2$  分子的存在增加  $\text{CH}_4$  分子运移阻力, 从而降低了  $\text{CH}_4$  分子扩散系数, 与林海飞<sup>[21]</sup>的研究结果相一致。孙家湾、双鸭山、大同煤 3 种煤  $\text{CO}_2$  体积分数由 0 增至 20% (23%) 时, 煤中  $\text{CH}_4$  扩散系数分别比原来降低了 22.32%、25.93%、21.55%。由此可以得出,  $\text{CO}_2$  的存在对煤中  $\text{CH}_4$  分子扩散的抑制作用由强到弱为大同煤、孙家湾煤、双鸭山煤。

表 6 不同  $\text{CO}_2$  体积分数下 3 种煤中  $\text{CH}_4$  扩散系数

Table 6 Diffusion coefficient of  $\text{CH}_4$  in three coal samples with different  $\text{CO}_2$  content

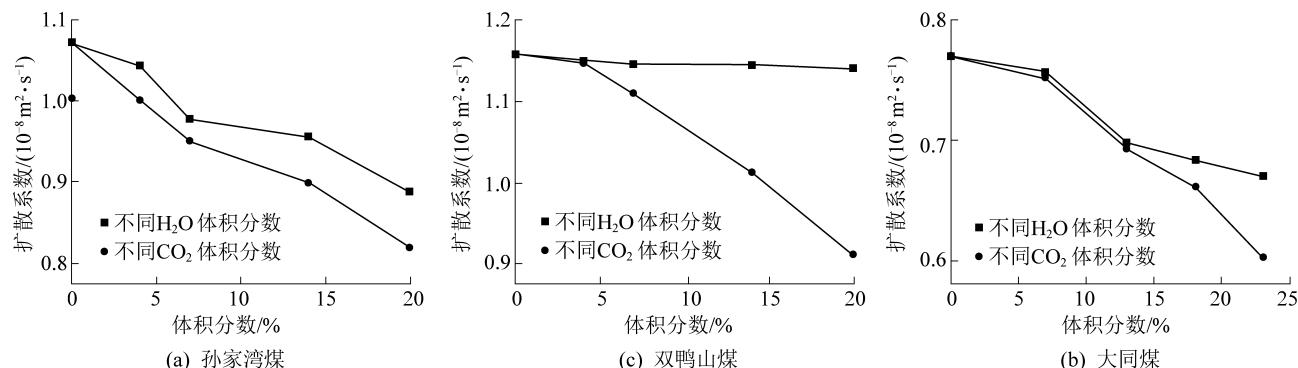
$\text{CO}_2$ 体积分数/%	扩散系数/ $(10^{-8}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		
	孙家湾煤	大同煤	双鸭山煤
0(0)	1.124	0.813	1.160
4(7)	1.052	0.791	1.151
7(13)	1.002	0.716	1.112
14(18)	0.948	0.677	1.012
20(23)	0.869	0.604	0.910

图7 不同煤中CH<sub>4</sub>分子扩散系数随CO<sub>2</sub>体积分数变化Fig.7 Variation of CH<sub>4</sub> molecular diffusion coefficient with CO<sub>2</sub> content in different coals

与前述含水率影响相比可知,同一煤样,CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O体积分数相同时,CO<sub>2</sub>对CH<sub>4</sub>分子扩散抑制作用更强。

由图8可得,H<sub>2</sub>O与CO<sub>2</sub>体积分数的增加均会导致CH<sub>4</sub>分子扩散系数减小,与H<sub>2</sub>O相比,CO<sub>2</sub>对CH<sub>4</sub>分子扩散抑制作用更强。由煤层气的运移与吸附解吸特征及扩散系数角度分析,在排水采气过程中

,储层压力降低使储层中流体不能流出井筒,当储层水饱和时,水的大量产出使CH<sub>4</sub>产出时间严重滞后。因此,相对于煤层注水采气法,煤层注CO<sub>2</sub>采气法更为有效,此结论与张美红等<sup>[22]</sup>研究结果相一致。CO<sub>2</sub>对CH<sub>4</sub>分子在煤层中扩散具有较强抑制作用,这也是目前煤层气开采常用CO<sub>2</sub>驱替方法的原因。

图8 CO<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>O体积分数相同时,3种煤中CH<sub>4</sub>分子扩散系数比较Fig.8 Comparison of molecular diffusion coefficients of CH<sub>4</sub> in three coal samples with same contents of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O respectively

### 3 结 论

1) 压力增加,CH<sub>4</sub>分子在3种煤中扩散系数先减小后趋于稳定;相同压力条件下,煤层CH<sub>4</sub>分子扩散速率由大到小顺序为双鸭山煤、孙家湾煤、大同煤。

2) 温度升高有利于煤层气扩散,相同温度条件下,比较CH<sub>4</sub>分子在3种煤中扩散速率为双鸭山煤、孙家湾煤、大同煤,温度变化对CH<sub>4</sub>分子在3种煤中扩散速率影响程度由大到小为孙家湾煤、双鸭山煤、大同煤。

3) 含水饱和度增加,煤中CH<sub>4</sub>分子扩散系数降低,煤层注水采气法对孙家湾煤与大同煤更加有效。

4) CO<sub>2</sub>对3种煤中CH<sub>4</sub>分子扩散抑制作用由强到弱顺序为大同煤、孙家湾煤、双鸭山煤;与H<sub>2</sub>O相

比,CO<sub>2</sub>对CH<sub>4</sub>分子扩散抑制作用更明显,从分子动力学扩散系数角度表明,煤层注CO<sub>2</sub>采气法更有效。

### 参考文献(References):

- [1] 陈军,代刚,胡伟,等.浅析注CO<sub>2</sub>提高煤层气采收率技术[J].中外能源,2016,21(3):38-42.  
CHEN Jun, DAI Gang, HU Wei, et al. Analysis of CO<sub>2</sub> inject on technology to improve CBM recovery [J]. Chinese & Foreign Energy, 2016, 21(3):38-42.
- [2] CARLSON G A. Computer simulation of the molecular structure of bituminous coal[J]. Energy & Fuels, 1992(6):771-778.
- [3] 李晓峰,吴智勇,何文军,等.分子模拟方法预测流体热力学性质[J].计算机与应用化学,2011,28(8):979-981.  
LI Xiaofeng, WU Zhiyong, HE Wenjun, et al. Prediction of thermodynamic properties of fluids by molecular simulation[J]. Journal of Computer and Applied Chemistry, 2011, 28(8):979-981.
- [4] LIM S Y, TSOTSIS T T. Molecular simulation of diffusion and sorption of gases in an amorphous polymer[J]. Journal of Chemical

- physics, 2003, 119(1): 496–503.
- [5] MACEDONIA M D, MOORE DD, MAGINN E J, et al. Adsorption studies of methane, ethane, and argon in the Zeolite Mordenite: Molecular Simulations and experiments [J]. Langmuir, 2000, 16(8): 3823–3534.
- [6] 贾建波. 煤质组结构模型的构建及其热解甲烷生成机理的分子模拟[D]. 太原: 太原理工大学, 2010: 20–159.
- [7] HABGOOD H W. The kinetics of molecular sieve action. sorption of nitrogen-methane mixtures by liner molecular sieve 4A [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2011, 36(10): 1384–1397.
- [8] VANT N, DO DD, NICHOLSON D. A new molecular model for water adsorption on graphitized carbon Black [J]. Carbon, 2014, 6(6): 629–636.
- [9] 李希建. 贵州突出煤理化特性及其对甲烷吸附的分子模拟研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013: 11–159.
- [10] 章丽娜. 煤分子结构与外界环境对煤层气生成及运移的影响 [D]. 太原: 太原理工大学, 2015: 10–102.
- [11] ZHANG Q, LI C W, WU Q, et al. Effect of dry water on methane separation and recovery from coal mine gas based on hydrate [J]. RSC Advances, 2018, 28(8): 27171–27180.
- [12] KIRAN B S, SOWJANYA K, ESWARICH VV, et al. Illustration of hydratebased methane gas separation in coal bed methane type gas composition at lower pressures [J]. Current Science, 2018, 114(3): 661–666.
- [13] 张廷山, 何映颉, 杨洋. 有机质纳米孔隙吸附页岩气的分子模拟[J]. 天然气地球科学, 2017, 28(1): 146–155.
- ZHANG Tingshan, HE Yingjie, YANG Yang. Molecular simulation of adsorption of shale gas by organic nano-pores [J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(1): 146–155.
- [14] 李育辉, 崔永君, 钟玲文, 等. 煤基质中甲烷扩散动力学特性研究[J]. 煤田地质与勘探, 2005, 33(6): 31–34.
- LI Yuhui, CUI Yongjun, ZHOU Lingwen, et al. Study on methane diffusion dynamics in coal matrix [J]. Coal Field Geology and Exploration, 2005, 33(6): 31–34.
- [15] LIU Fusheng, MA Zhengfei, WANG Sheng. The method of orthogonal collocation used in chemical engineering with fractal structure [J]. Chinese J Comput Phys, 2001, 18(3): 235–240.
- [16] 荆雯. 甲烷在构造煤中吸附与扩散的分子模拟[D]. 太原: 太原理工大学, 2010: 26–84.
- [17] 文炎杰, 郭靖. 煤中甲烷扩散特性影响因素实验研究[J]. 煤炭技术, 2015, 34(11): 182–184.
- WEN Yanjie, GUO Jing. Experimental study on influencing factors of methane diffusion characteristics in coal [J]. Coal Technology, 2015, 34(11): 182–184.
- [18] 降文萍, 张群, 曾凡桂. 煤中矿物质对甲烷生储特征影响的机理研究[J]. 煤炭学报, 2020, 24(6): 135–143.
- XIAN Wenping, ZHANG Qun, ZENG Fanggui. Study on the mechanism of the influence of minerals in coal on methane generation and storage characteristics [J]. Jouurnal of China Coal Society, 2020, 24(6): 135–143.
- [19] 赵俊龙, 汤达祯, 许浩. 煤基质甲烷扩散系数测试及其影响因素分析[J]. 煤炭科学技术, 2016, 29(10): 77–83.
- ZHAO Junlong, TANG Dazhen, XU Hao. Measurement of methane diffusion coefficient of coal matrix and analysis of its influencing factors [J]. Coal Science and Technology, 2016, 29(10): 77–83.
- [20] 陈向军, 程远平, 何涛, 等. 注水对煤的瓦斯扩散特性影响[J]. 采矿与安全工程学报, 2013, 27(5): 443–448.
- CHEN Xiangjun, CHENG Yuanping, HE Tao, et al. Influence of water injection on gas diffusion characteristics of coal [J]. Journal of Mining and Safety Engineering, 2013, 27(5): 443–448.
- [21] 林海飞, 刘静波, 严敏. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>在煤储层中扩散规律的分子动力学模拟[J]. 中国安全生产科学技术, 2017, 13(1): 84–89.
- LIN Haifei, LIU Jingbo, YAN Min. Molecular dynamics simulation of diffusion law of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in coal reservoirs [J]. China's Science and Technology of Production Safety, 2017, 13(1): 84–89.
- [22] 张美红, 吴世跃, 李川田. 煤系地层注入CO<sub>2</sub>开采煤层气质交换的机理[J]. 煤炭学报, 2013, 32(7): 1196–1120.
- ZHANG Meihong, WU Shiyue, LI Chuantian. Mechanism of gas exchange in coal seam by injecting CO<sub>2</sub> into coal measures [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 32(7): 1196–1120.
- [23] 韩思杰, 桑树勋. 煤岩超临界CO<sub>2</sub>吸附机理及表征模型研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(1): 227–238.
- HAN Sijie, SANG Shuxun. Mechanism and characterization model of supercritical CO<sub>2</sub> adsorption on coals: a review [J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(1): 227–238.
- [24] 赵伟, 王亮, 陈向军, 等. 受限空间煤粒瓦斯吸附扩散特性及模型适配差异分析[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(9): 146–151.
- ZHAO Wei, WANG Liang, CHEN Xiangjun, et al. Analysis of gas adsorption and diffusion characteristics of coal particles in confined space and model adaptation differences [J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(9): 146–151.
- [25] 陈向军, 赵伞, 司朝霞, 等. 不同变质程度煤孔隙结构分形特征对瓦斯吸附性影响[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(2): 118–124.
- CHEN Xiangjun, ZHAO San, SI Zhaoxia, et al. Fractal characteristics of pore structure of coal with different metamorphic degrees and its effect on gas adsorption characteristics [J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(2): 118–124.