

引用格式:张潘潘,韩明辰,穆总结,等.深部煤层含水率对CO₂置换CH₄影响的分子模拟研究[J].油气藏评价与开发,XXXX,XX(X):
ZHANG Panpan, HAN Mingchen, MU Zongjie, et al. Molecular simulation study on the Influence of Deep Coal seam Moisture Content on CO₂
displacement of CH₄[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, XXXX, XX(X):
DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2025457

深部煤层含水率对CO₂置换CH₄影响的分子模拟研究

张潘潘^{1,2}, 韩明辰^{1,2}, 穆总结^{1,2}, 田守增^{1,2}, 王睿^{1,2}, 魏奇龙^{1,2}, 尹鹏波^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京)克拉玛依校区石油学院,新疆克拉玛依 834000; 2. 新疆油气智能勘探开发重点实验室,新疆克拉玛依 834000)

摘要:为揭示水分对深部煤层注CO₂置换CH₄(CO₂-ECBM)效应的影响,以阜康深部煤为研究对象,开展¹³C核磁共振谱(¹³C-NMR)、X射线光电子能谱(XPS)等实验,结合分子模拟软件构建煤基质模型,采用分子模拟方法研究水分对深部煤层CO₂-ECBM过程的微观作用机制。结果表明:煤基质吸附气体后发生显著膨胀,孔隙体积大幅降低。饱和吸附CH₄时,煤基质孔隙度较初始值降低72.2%;CO₂与CH₄摩尔分数比($\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4}$)=2时,煤基质渗透率降低83.8%。含水率升高显著抑制煤储层性能,与干煤相比,1%、3%、5%含水率煤基质的渗透率分别降低50.9%、94.9%和99.6%,表明水分强烈阻碍气体流动。竞争吸附特性显示,随着 $\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4}$ 增加,CO₂吸附量上升,CH₄吸附量快速下降并被置换, $\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4} \geq 1.2$ 时置换率趋于稳定;含水率升高使CO₂与CH₄绝对吸附量及CO₂注置比下降,但对CH₄相对置换率影响较小。CO₂吸附热高于CH₄,说明CO₂与煤亲和力更强;含水率升高使两种气体吸附热均增大,但均低于42 kJ/mol,表明吸附过程为物理吸附。煤与CO₂、CH₄的相互作用能顺序为: $E_{Coal-CO_2} > E_{Coal-CH_4} > E_{CO_2-CH_4}$,CO₂在竞争吸附中保持优势;CO₂与CH₄扩散系数随含水率及 $\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4}$ 增加显著减小,CH₄下降幅度大于CO₂,说明CH₄扩散对水分更为敏感。研究揭示了含水煤层中CO₂置换CH₄的微观机制,可为煤层气高效开发与CO₂地质封存工程实践提供理论依据。

关键词:深部煤层气;分子模型;含水率;CO₂-ECBM;分子模拟

中图分类号:

文献标识码:A

Molecular simulation study on the Influence of Deep Coal seam Moisture Content on CO₂ displacement of CH₄

ZHANG Panpan^{1,2}, HAN Mingchen^{1,2}, MU Zongjie^{1,2}, TIAN Shouceng^{1,2}, WANG Rui^{1,2}, WEI Qilong^{1,2}, YIN Pengbo^{1,2}

(1. China University of Petroleum (Beijing) at Karamay, Karamay 834000, China; 2. Xinjiang Key Laboratory of Intelligent Petroleum Exploration and Engineering, Karamay 834000, China)

Abstract: To reveal the influence of water on the CO₂-ECBM (CO₂-replacement of CH₄) effect in deep coal seams, using Fuchang deep coal as the research object, experiments such as ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹³C-NMR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were conducted. A coal matrix model was constructed using molecular simulation software, and the microscopic mechanism of water's effect on the CO₂-ECBM process in deep coal seams was studied using molecular simulation methods. The results show that after the coal matrix adsorbs gas, it undergoes significant expansion, and the pore volume significantly decreases. When saturated with adsorbed CH₄, the coal matrix porosity decreases by 72.2% compared to the initial value; when the molar fraction ratio of CO₂ to CH₄ ($\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4}$) is 2, the permeability of the coal matrix decreases by 83.8%. An increase in water content significantly inhibits the coal storage performance, compared to dry coal, the permeability of coal matrix with 1%, 3%, and 5% water content decreases by 50.9%, 94.9%, and 99.6% respectively, indicating that water strongly hinders gas flow. The competitive adsorption characteristics show that as $\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4}$ increases, the CO₂ adsorption amount increases, while the CH₄ adsorption amount rapidly decreases and is replaced. When $\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4} \geq 1.2$, the replacement

收稿日期:2025-11-21。

第一作者简介:张潘潘(1994—),男,博士,副教授,硕士生导师,从事非常规油气钻井与开发研究工作。地址:新疆维吾尔自治区克拉玛依市克拉玛依区安定路355号,邮政编码:834000。E-mail:zhangpanpan0819@126.com

通信作者简介:穆总结(1981—),男,博士,教授,博士生导师,从事非常规油气高效开发科研与管理工作。地址:新疆维吾尔自治区克拉玛依市克拉玛依区安定路355号,邮政编码:834000。E-mail:mzongjie@126.com

基金项目:丝绸之路经济带创新驱动发展试验区、乌昌石国家自主创新示范区科技发展计划项目“新疆深层煤层气赋存机理与开发关键技术研究”(2023LQ01005);中国石油大学(北京)克拉玛依校区科研启动基金“新疆深部煤层气高效压裂排采机理研究”(XQZX20250028);新疆维吾尔自治区重点研发项目子课题“深部煤层气可采性评价与工程技术体系研究”(2024B01017-3)。

rate tends to be stable; an increase in water content reduces the absolute adsorption amounts of CO₂ and CH₄ and the CO₂ injection ratio, but has a smaller impact on the relative replacement rate of CH₄. The adsorption heat of CO₂ is higher than that of CH₄, indicating that CO₂ has a stronger affinity for coal; an increase in water content increases the adsorption heat of both gases, but is lower than 42 kJ/mol, indicating that the adsorption process is physical. The interaction energy between coal and CO₂, CH₄ is in the order of $E_{\text{Coal-CO}_2} > E_{\text{Coal-CH}_4} > E_{\text{CO}_2\text{-CH}_4}$, and CO₂ maintains an advantage in competitive adsorption; the diffusion coefficients of CO₂ and CH₄ decrease significantly with an increase in water content and $\omega_{\text{CO}_2}/\omega_{\text{CH}_4}$, and the decrease of CH₄ is greater than that of CO₂, indicating that CH₄ diffusion is more sensitive to water. The study reveals the microscopic mechanism of CO₂ replacement of CH₄ in water-containing coal seams, which can provide a theoretical basis for the efficient development of coalbed methane and the engineering practice of CO₂ geological storage.

Keywords: deep coalbed methane; molecular model; moisture content; CO₂-ECBM; molecular simulation

新疆煤层气资源丰富,2 000 m以浅资源量约为 $7.52 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[1-3],但开发技术仍未成熟,目前主要借鉴页岩气“高排量+强加砂+密切割”的水平井大规模体积压裂技术^[4],单井产量普遍较低。注CO₂置换CH₄(CO₂-ECBM)技术在国外煤层气开采中应用广泛且效果显著,该技术可在提高煤层气产率的同时,实现CO₂有效封存^[5]。CO₂与CH₄在煤孔隙中的竞争吸附是CO₂-ECBM的技术核心,煤基质对CO₂的吸附能力强于CH₄,向煤层注入CO₂可置换其中的CH₄,进而提高煤层气产量,并将CO₂封存在煤层中^[6-7]。相较于浅部煤层,深部煤层开展CO₂-ECBM及CO₂地质封存更具优势。高温高压环境易使CO₂达到超临界状态,从而显著提升CO₂吸附能力、置换效率和封存容量^[8-9]。同时,深部煤层含气饱和度高、顶底板结构致密,为CO₂长期安全封存提供了有利的地质条件^[10-11]。因此,开展深部煤层CO₂-ECBM的微观机理研究,对于推动该技术向深部领域拓展具有重要意义。

国内外学者围绕煤中气体竞争吸附开展了大量研究,证实相同条件下CO₂吸附优势显著。张欢等^[12]探究页岩有机纳米孔中重质烷烃对CH₄与CO₂竞争吸附的影响机制,发现在二元和三元混合吸附中,CO₂可大幅降低CH₄吸附量,促进CH₄解吸。赵志鹏等^[13]研究煤体CO₂与CH₄竞争吸附特征,指出CO₂吸附能力强于CH₄,但在高浓度梯度下CH₄可逆向驱替CO₂,且驱替耗时较长;林海飞等^[14]针对煤样吸附CO₂和CH₄的热力学特性展开研究,提出CO₂吸附势能、吸附热及吸附熵变均大于CH₄,等量吸附热受分子间竞争作用及微孔填充效应影响。JI等^[15]分析不同注入压力下煤中气体的置换、扩散以及煤的结构变形规律,认为6 MPa注入压力下CO₂置换CH₄的效率最优。

当前煤层注CO₂置换CH₄的分子模拟研究大多未考虑水分影响,但实际煤层中普遍含有不同含量的水分,其相关微观作用机制仍需进一步探究。选取阜康矿区深部煤样,结合¹³C核磁共振谱(¹³C-NMR)、X射线光电子能谱(XPS)等实验构建煤分子模型,通过分子模拟方法,系统研究含水率对CO₂置换CH₄过程的影响,所得结论可为新疆深部煤层气注气促抽工程实践提供理论参考。

1 模型构建

1.1 煤样采集与处理

阜康矿区位于准噶尔盆地南缘,矿区沿东西向呈不规则状展布,区内整体为封闭性滞留水体水文地质环境,煤层埋藏深、厚度大,为煤层气赋存提供了有利地质条件。主要含煤地层为侏罗系下统八道湾组,全区可采、大部可采煤层为38号、41号、43号、45号。采集矿区45号煤层煤岩样品,埋深约2350 m。对煤样进行元素分析、镜质体最大反射率($R_{\text{o,max}}$)检测和密度测试,结果如表1所示。

表1 煤质的基本信息
Table 1 Basic information on coal quality

元素分析/%					$R_{\text{o,max}}/\%$	密度/(g/cm ³)
C	H	O	N	S		
87.25	5.76	5.41	1.26	0.33	0.93	1.34

1.2 测试方法与分析

1.2.1 ¹³C-NMR 测试分析

通过¹³C-NMR测试获取煤的碳骨架信息,以研究煤分子结构特征。煤样¹³C-NMR谱图拟合结果见图1,官

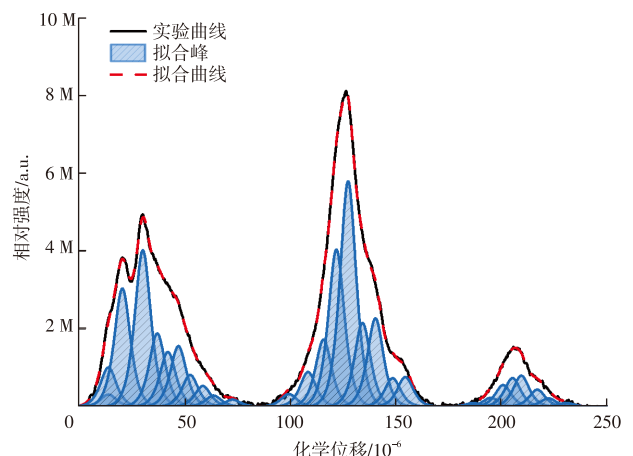


图1 ¹³C-NMR分峰拟合谱图

Fig. 1 Peak fitting spectrum of ¹³C-NMR

能团归属见表2。谱图主要拟合出三个区域:化学位移 δ 为0-90的脂肪碳区、化学位移 δ 为90-165的芳香碳区以及化学位移 δ 约为200的羰基和羧基碳区^[16]。其中芳香碳占比58.33%,在煤结构中占主体,脂肪碳充当连接不同芳香族结构单元的桥梁,占比41.65%,计算得到煤样的芳香桥碳与周碳的比值为0.13。

表2 官能团结构归属

Table 2 Functional Group Structure Attribution

官能团	相对含量/%	官能团	相对含量/%
脂肪族甲基碳	3.57	质子化芳香碳	33.68
芳香族甲基碳	8.23	桥接芳香碳	5.84
脂肪族亚甲基碳	15.97	侧支链芳香烃	8.13
次甲基和季碳	8.04	氧取代芳香碳	2.07
氧接脂肪碳	5.84	羧基、羰基	8.61

1.2.2 XPS测试分析

通过XPS表征煤中杂原子赋存状态,分峰拟合结果见图2,元素赋存形态与相对含量见表3。结果显示,煤中氮主要以吡啶和吡咯氮形式存在,其中吡咯氮占比比较高,氧主要以羰基氧和酚羟基氧为主。

1.3 模型构建与优化

前人研究表明^[17-18],煤的分子量约为3 000。根据桥碳和周碳的定义,苯环、吡啶、吡咯的桥周碳比为0,萘环

表3 元素存在形态及相对含量

Table 3 The existence form and relative content of elements

元素峰	官能团	相对含量/%
C1s	C-C	97.7
	C-O	0.2
	C=O	2.1
N1s	吡啶氮(C ₅ H ₅ N)	30.34
	吡咯氮(C ₄ H ₅ N)	57.60
	季氮(-N-CH ₃)	12.06
O1s	C=O	35.30
	C-O	64.70

为0.25^[19]。阜康煤的X_{BP}值为0.13,计算得到其主体结构由11个苯环、6个萘环、1个吡啶和2个吡咯组成,分子式为C₂₁₀H₁₆₁O₁₀N₃,化学结构见图3a。采用Materials Studio (MS)软件对模型进行几何优化与退火模拟,以获得能量最低构型,参数设置见表4,结果见图3b。优化后煤分子模型能量降低,空间结构发生明显弯曲扭转。

煤分子模拟中,势能-密度曲线中第2个势能最低点对应的密度更接近真实密度^[20]。从密度0.6~1.7 g/cm³,间隔0.05 g/cm³为煤分子添加周期性边界条件,最终得到煤的模拟密度为1.30 g/cm³,略低于其实际密度值1.34 g/cm³。采用Amorphous Cell模块给10个煤分子添加周期性边界条件,密度设为1.30 g/cm³,经过几何优化、退火与分子动力学优化,最终构建煤基质模型,如图3c所示。

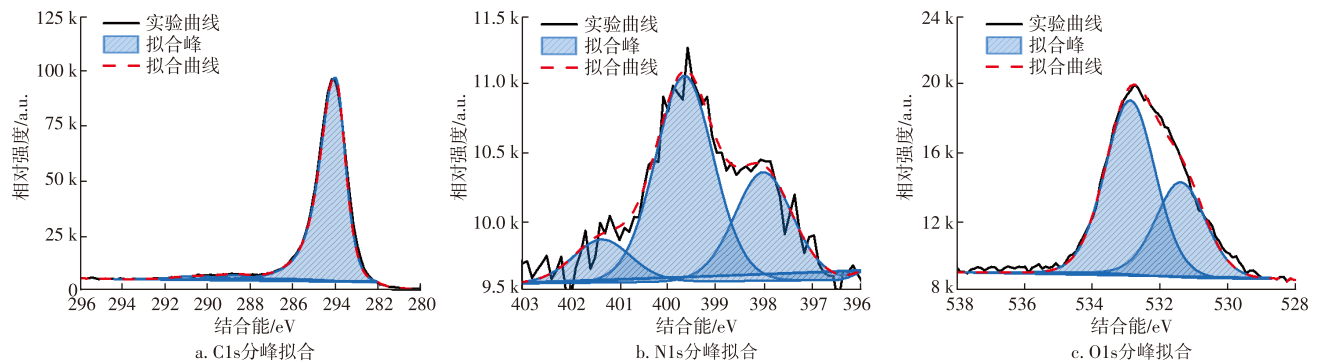


图2 XPS拟合谱图

Fig. 2 XPS fitting spectrum

表4 模拟参数设置

Table 4 Simulation Parameter Settings

任务	力场	电荷	静电作用	范德华力	配置	系综	控温	质量
几何优化					—	—	—	
退火					—			
分子动力学	通用力场Ⅲ	力场指定	埃瓦尔德法(Ewald)	原子基	—	正则系综(NVT)	诺瑟控温(Nose)	精细
固定压力/吸附等温线					蒙特卡洛法(Metropolis)	—	—	

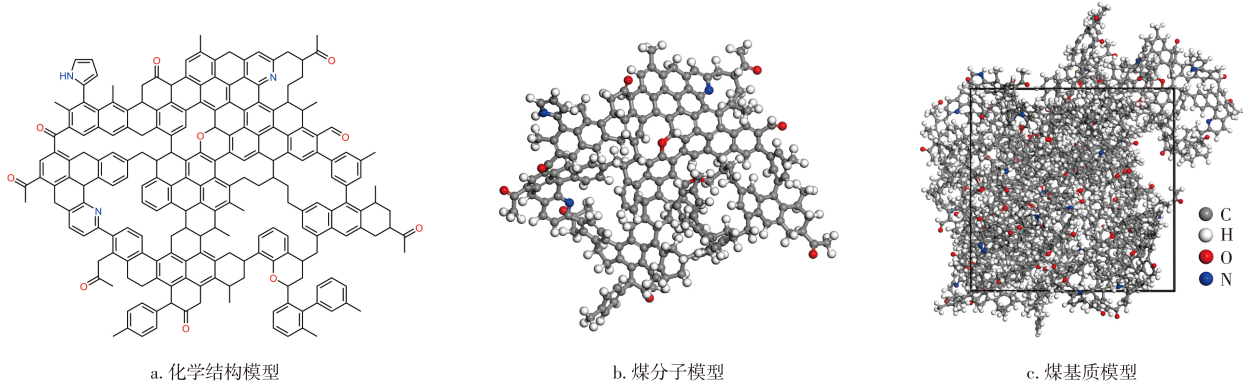


图3 煤基质模型构建过程

Fig. 3 Construction process of coal matrix model

1.4 模型验证

1.4.1 ¹³C-NMR 谱图验证

通过 MestReNova 软件预测构建模型的 ¹³C 谱图,并与实验谱图对比,结果见图4,二者吻合良好,证明构建的模型架构合理。

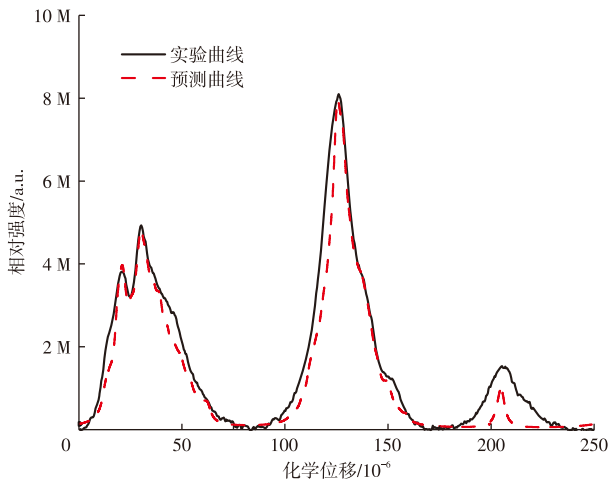


图4 碳核磁谱图对比

Fig. 4 Comparison of carbon NMR spectra

1.4.2 孔隙特征验证

采用 Atom Volumes & Surfaces 工具表征煤基质模型孔隙特性,计算得到模型孔隙占用体积为 34.23 nm³,自由体积为 2.64 nm³,比表面积为 35.26 nm²,初始孔隙度为 7.16%,与煤样孔隙度实测值(6.58%)相符。模型以微孔为主,开孔与半封闭孔数量较多且连通性良好,吸附空间主要集中于微孔隙内表面,与实际煤孔隙特征一致。

1.4.3 Langmuir 参数验证

在 80 °C、0~20 MPa 条件下,实测阜康煤样的 CH₄ 等温吸附曲线,同时采用 Materials Studio (MS) 软件模拟相

同条件下模型的 CH₄ 吸附行为。结果显示,实验测得的 langmuir 参数(兰氏体积:19.17 mL/g,兰氏压力:3.79 MPa)与模拟结果(兰氏体积:21.24 mL/g,兰氏压力:3.94 MPa)的误差在合理范围内,表明该模型可有效表征实际区块煤体的吸附特征。

2 结果与讨论

为确保模拟结果具有代表性与实际意义,本研究中分子模拟的温度与压力参数均参考阜康区块深部煤层实际地质条件^[21-22]。根据区块测井与地层压力测试数据,埋深介于 2 000~2 500 m 的煤储层温度约为 65~80 °C,压力约为 19~25 MPa。采集的煤岩样品埋深为 2 350 m,对应储层温度为 75 °C,压力为 22 MPa。因此,将模拟温度统一设为 75 °C,压力设为 22 MPa,以真实还原深部煤层的高温高压环境。

2.1 不同含水率煤分子模型构建

为探究含水率对煤层注 CO₂ 置换 CH₄ 过程的影响,本研究构建了含水率 1%、3% 和 5% 的煤基质模型(图 5)。将含水率上限设定为 5%,与深部煤层实测含水率(高于 10%)存在一定差距,这主要源于分子模拟方法的技术局限性:在周期性边界条件下,含水率过高易导致水分子形成非物理性团簇聚集,难以准确模拟真实煤层中水相的宏观分布与毛细行为。此外,水分子间强氢键作用会显著增加模拟难度,导致计算时间呈指数增长,甚至难以收敛。因此,本研究聚焦低至中等含水条件,旨在揭示水分对煤层气开发初期影响机制及演变趋势,为理解水分侵入煤层后对气体吸附与运移的早期干扰提供理论依据。对于更高含水率条件下的行为,未来需结合多尺度模拟方法,将分子尺度机理参数上推至孔隙或连续介质尺度进一步探究。

模拟结果表明,随着含水率升高,水分子在煤基质

中的空间分布呈规律演化,主要表现为“吸附于极性官能团表面-填充于孔隙内部-形成氢键缔合的团簇”3类形态。当含水率为1%时,水分子优先聚集于含氧官能团周围并通过氢键结合,此时煤基质以开放型孔隙为主。当含水率升至3%时,水分子进入微孔并在高极性区域形成局部团簇,占据微孔空间,进而抑制了孔隙

的通达性。当含水率达到5%时,水分子在孔隙区域富集成连续水膜,大量占据中-小孔隙及部分大孔,显著降低了有效孔容;同时,水分子间的氢键作用增强,形成“水簇”与“桥接水”,阻塞了孔隙通道,导致煤基质的有效吸附位点减少,气体吸附与扩散均受严重限制。

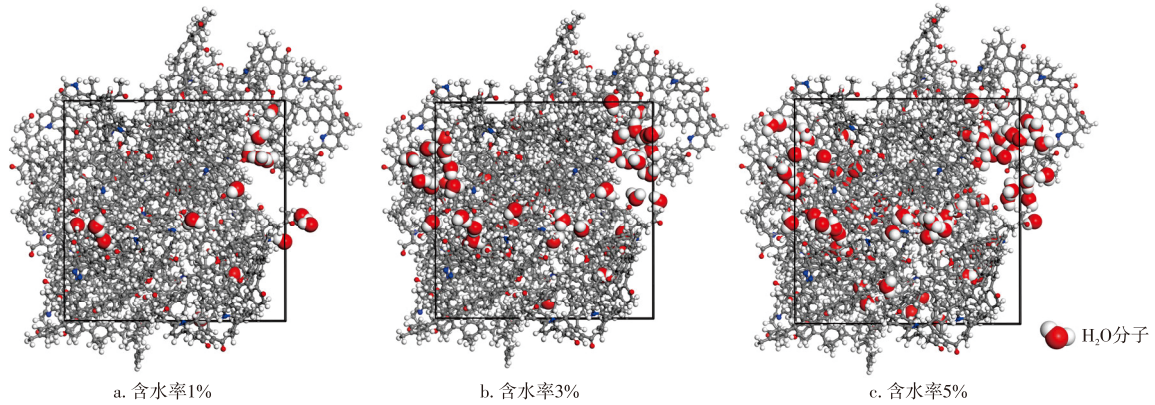


图5 不同含水率的煤分子模型

Fig. 5 Molecular models of coal with different moisture contents

2.2 含水率对煤孔渗特征的影响

为探究含水率对煤孔渗特征的影响,采用 Atom Volumes & Surfaces 工具,通过 Connolly 算法对不同 CO₂ 注入量下干煤及不同含水率煤的孔隙结构进行表征,通过改变 CO₂ 在混合气体中所占有的摩尔分数实现对 CO₂ 注入量的控制, $\omega_{\text{CO}_2}/\omega_{\text{CH}_4}$ 的变化区间为 0~200%。结果如图 6 所示,其中灰色部分表示煤基质孔隙特征,蓝色部分表示开孔与贯通孔隙。当煤层孔隙度小于 10% 时,煤的基质渗透率与孔隙度符合立方定律^[23],计算公式如式(1)所示。

$$\frac{k}{k_0} = \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^3 \quad (1)$$

式中: k 为渗透率,单位 $10^{-3} \mu\text{m}^2$; φ 为孔隙度,%; k_0 为初始渗透率,单位 $10^{-3} \mu\text{m}^2$; φ_0 为初始孔隙度,%。

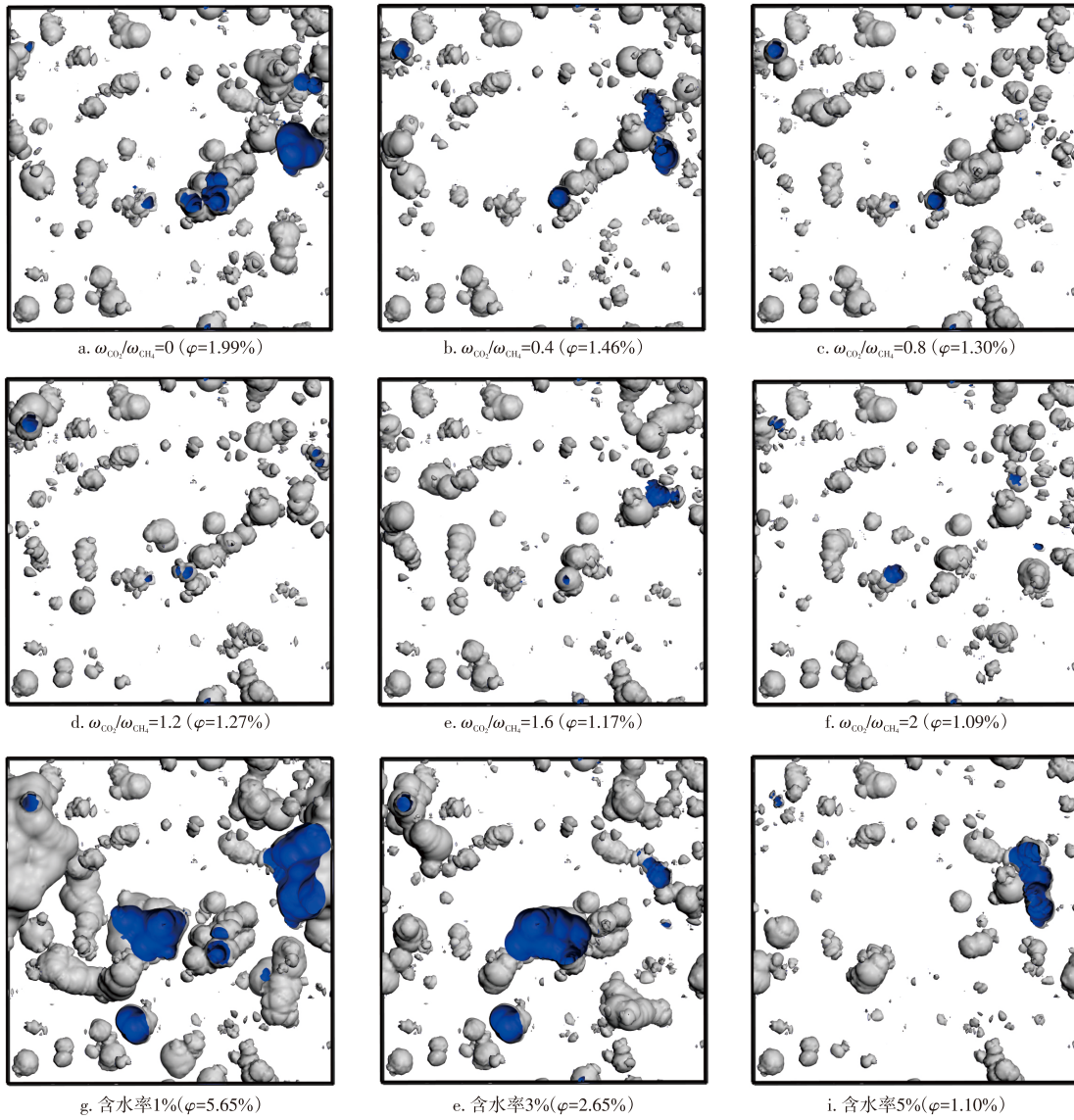
结合立方定律和 Connolly 算法,计算得到煤基质孔隙度、渗透率随 CO₂ 注入和含水率变化曲线(图 7)。结果显示,煤基质吸附气体后孔隙度和渗透率显著降低,饱和吸附 CH₄ 时孔隙度较初始值降低 72.2%; 当 $\omega_{\text{CO}_2}/\omega_{\text{CH}_4}=2$ 时,孔隙度降至 1.09%, 相较饱和吸附 CH₄ 时降低 45.5%, 渗透率降低 83.8%。这是由于煤吸附气体造成基质膨胀,煤中孔隙被压缩,进而导致孔隙度与渗透率降低。模拟结果与前人研究结论(大量 CO₂ 注入会使煤层渗透率降低 60%~90%)^[24-25]保持一致,验证了模拟可靠性。含水率升高同样显著影响煤孔渗特性。与干煤相比,1%、3% 和 5% 含水率煤的孔隙度分别下降 21.1%、63.0% 和

84.7%, 渗透率分别下降 50.9%、94.9% 和 99.6%。这一变化主要源于两方面机制的协同作用:一方面,煤吸附水分子引发基质膨胀,导致煤基质绝对渗透率下降;另一方面,液态水在孔隙与裂隙中形成“水锁效应”,占据气体运移路径,降低气相相对渗透率,即水分通过结构性孔隙压缩与流体竞争孔隙空间共同影响煤层渗流。

与前人开展的含瓦斯煤渗透特性实验结果相比^[26-27],本研究在分子尺度下获得的煤基质膨胀率较高,这是由于模拟未施加真实地应力约束,反映的是近似“自由膨胀”下的理论响应。实际深部煤层中煤体受强三向地应力作用,膨胀变形受到显著限制,故物理实验得到的膨胀率通常低于模拟结果。因此,膨胀率可视为煤基质在无约束条件下的“最大膨胀潜能”。后续研究可通过发展耦合地应力的多尺度模拟方法,或将分子尺度机理参数上推至宏观模型,以实现原位条件下煤基质膨胀行为的更准确预测。

2.3 含水率对吸附量的影响

为探究含水率对 CO₂ 置换 CH₄ 过程中气体吸附量的影响,计算不同含水率下煤中气体吸附量、CO₂ 注置比和 CH₄ 置换率随 $\omega_{\text{CO}_2}/\omega_{\text{CH}_4}$ 的变化曲线,如图 8 所示。其中注置比是 CH₄ 置换量与注入置换源气体量的比例,用来表征气体对煤中 CH₄ 的置换效率,反映气体置换 CH₄ 的难易程度^[28]; CH₄ 置换率是 CH₄ 置换量与未发生置换反应前 CH₄ 吸附量的比例,计算公式分别见式(2)、式(3)。



注:图 a.—图 f. 为不同 $\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4}$ 的干煤,图 g.—图 i. 为不同含水率煤。

图6 煤孔隙特征

Fig. 6 Pore characteristics of coal

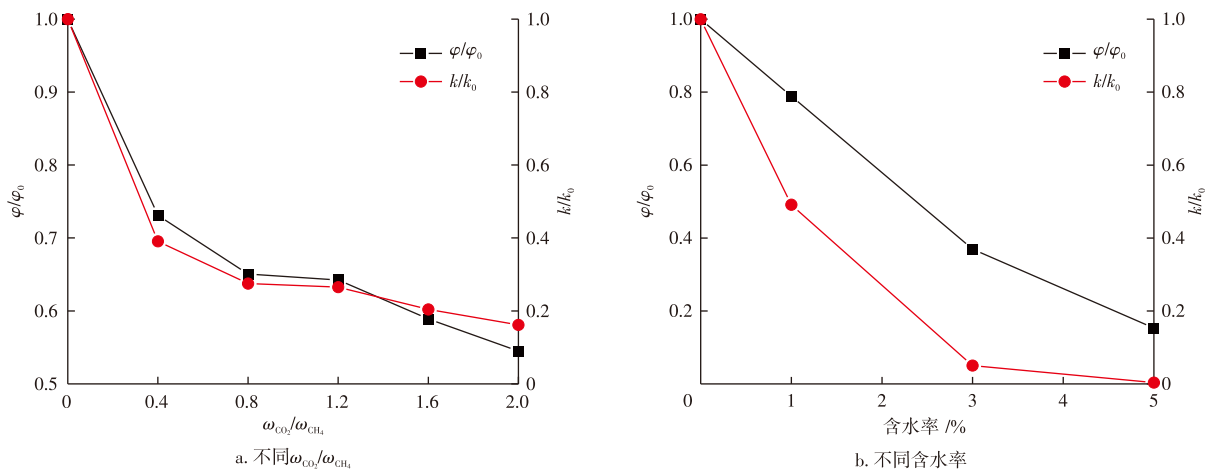


图7 煤基质孔隙度、渗透率变化曲线

Fig. 7 Variation curves of coal porosity and permeability

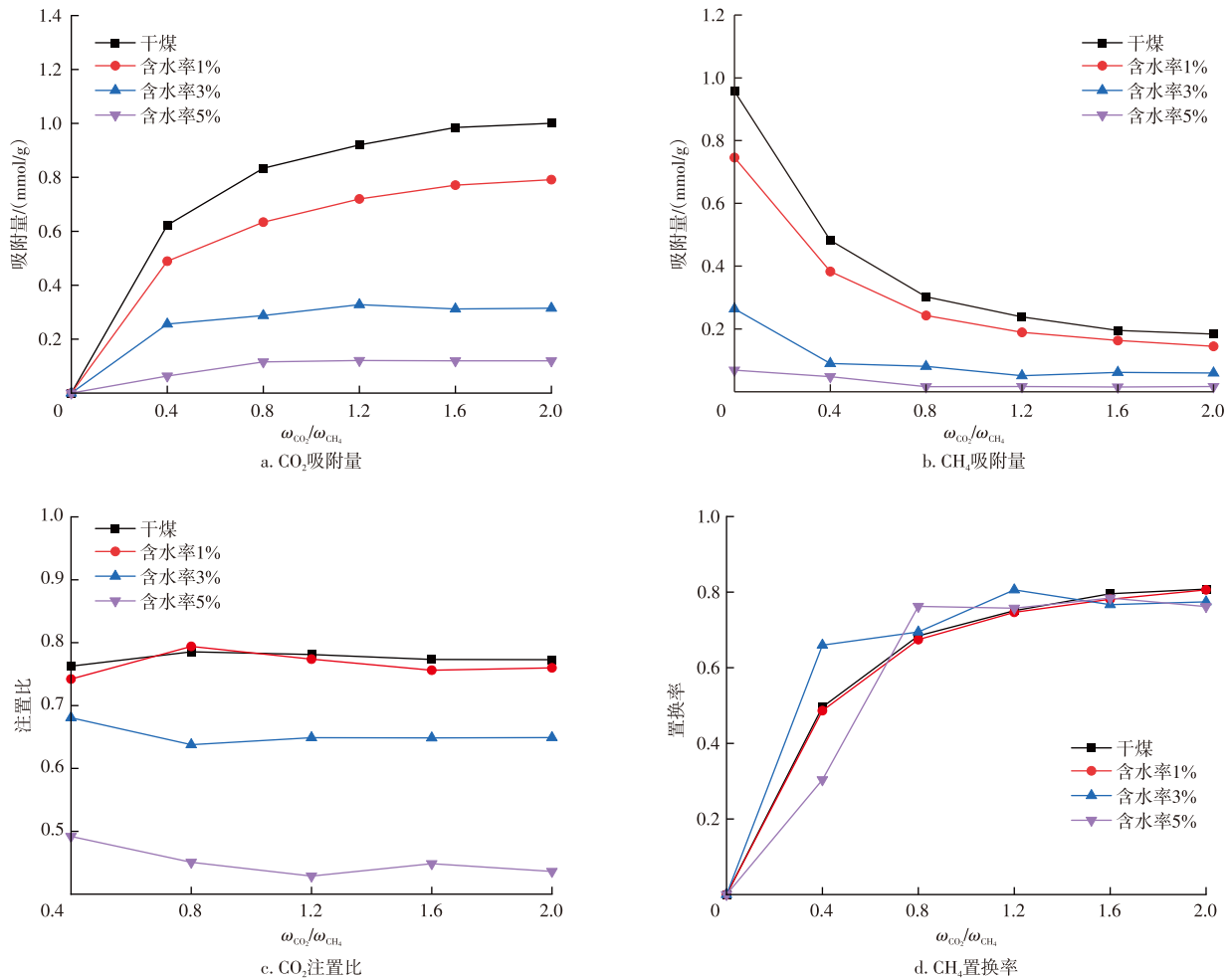


图8 气体吸附-置换变化曲线

Fig. 8 Curve of adsorption capacity

$$R = \frac{\Delta Q}{Q_z} = \frac{Q_{x0} - Q_{x1}}{Q_z} \quad (2)$$

$$X = \frac{\Delta Q}{Q_{x0}} \quad (3)$$

式中: R 为注置比; ΔQ 为CH₄置换量,单位cm³/g; Q_z 为等压扩散前CO₂的注入量,单位cm³/g; X 为置换率; Q_{x0} 为未发生置换反应前CH₄吸附量,单位cm³/g。

随着 $\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4}$ 增加,CO₂吸附量逐渐上升,CH₄的吸附量快速下降,CH₄置换率也逐渐升高。当 $\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4} \geq 1.2$ 时,CO₂与CH₄吸附量趋于稳定,吸附接近平衡状态。CO₂注置比呈降低趋势,但变化幅度不大。这是竞争吸附与气体分压共同作用的结果。CO₂注入初期,煤孔隙存在大量可置换的吸附点位,且CO₂降低CH₄的分压,促使CO₂快速吸附并置换CH₄。随着CO₂注入量增加,CH₄分压下降速度变缓且CO₂吸附逐渐饱和,CO₂吸附与CH₄置换效率放缓,最终达到动态平衡。

含水率升高显著抑制CO₂和CH₄吸附能力。与干煤相比,1%、3%和5%含水率煤的CO₂饱和吸附量分别降低20.89%、68.53%和88.05%,CH₄饱和吸附量分别降低

22.03%、72.43%和92.85%。这是因为水分子优先吸附于煤表面的亲水位点,并形成水膜或团簇,占据吸附表面,堵塞孔隙通道,降低孔径通达性。同时,含水率升高使得CO₂平均注置比分别下降1.28%、15.8%和41.8%,表明水分不仅减少气体的绝对吸附量,还削弱CO₂的置换能力。不同含水率下CH₄置换率差异较小,表明煤中气体置换机制受水分的干扰有限。研究结果与林海飞^[29]、陈立伟等^[30]的实验规律一致,验证了模拟合理性。

2.4 含水率对吸附热的影响

为进一步分析含水率对煤吸附气体的影响,探究吸附过程中气体等量吸附热的变化规律,不同含水率下煤吸附CO₂、CH₄的吸附热随 $\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4}$ 的变化曲线见图9。结果显示,CO₂和CH₄吸附热分别为32.02~34.41 kJ/mol和22.87~24.45 kJ/mol,CO₂等量吸附热高于CH₄。随着 $\omega_{CO_2}/\omega_{CH_4}$ 增加,高能吸附位点逐渐被填满,后续CO₂仅能占据低能位点,且吸附能力更强的CO₂会占据优先位点,将CH₄排斥至弱吸附位点,导致两种气体的吸附热均降低。

随着煤样含水率升高,CO₂和CH₄吸附热均增大。与干煤平均等量吸附热(CO₂:32.11 kJ/mol, CH₄: 24.01 kJ/mol)相比,1%、3%和5%含水率煤中CO₂平均吸附热分别增加1.72%、2.68%和4.50%,CH₄平均吸附热分别增加1.68%、3.90%和5.82%。尽管含水率增大使得吸附热增加,但这并不意味着煤的吸附能力增强,相反,如上文提到的含水率升高显著降低气体吸附量,水分总体表现为抑制气体吸附。吸附热增加是由于在气体置换过程中,煤-水-气相互作用增强,并释放更多热量。微孔内水分子凝聚成不同多面体的团簇,从而产生热量。CO₂溶于吸附水膜中形成碳酸,该溶解为放热过程,叠加在物理吸附热上,使得吸附热增加。CH₄与水分子形成水合分子,从而释放热量,导致体系中能量降低。含水率越高,参与反应的水量越多,释热越显著,吸附热随之升高。模拟结果与前人研究^[31-32]的结论保持一致验证了模拟的合理性。此外,两种气体在含水煤样上的吸附热均小于42 kJ/mol,表明吸附本质仍为物理吸附。

2.5 含水量对相互作用能的影响

相互作用能反映吸附过程中气体与煤的作用强度,不同含水率下煤与CO₂、CH₄的相互作用能随 $\omega_{\text{CO}_2}/\omega_{\text{CH}_4}$ 的变化曲线见图10。结果显示,各组分间相互作用能的顺序为: $E_{\text{Coal-CO}_2} > E_{\text{Coal-CH}_4} > E_{\text{CO}_2\text{-CH}_4}$ 。其中 $E_{\text{Coal-CO}_2}$ 绝对值最大,说明CO₂与煤的亲合力最强。随着 $\omega_{\text{CO}_2}/\omega_{\text{CH}_4}$ 增加, $E_{\text{Coal-CO}_2}$ 绝对值迅速增大,说明CO₂逐渐占据更多高能吸附位点,成为主导吸附组分; $E_{\text{Coal-CH}_4}$ 的绝对值相对较小,表明CH₄与煤作用较弱,且随着 $\omega_{\text{CO}_2}/\omega_{\text{CH}_4}$ 增加,其绝对值逐渐减小,反映出CH₄被CO₂从优势位点逐步置换; $E_{\text{CO}_2\text{-CH}_4}$ 远小于煤与气体的相互作用能,说明两者直接作用很弱,主要体现为竞争关系而非强相互作用,且随着

CO₂注入量增加,其绝对值增加,这是由于CO₂分子增加,CH₄分子被逐渐挤出吸附位点,两者在孔隙中的竞争增强。

随着煤样含水率增加,三者的相互作用能均降低: $E_{\text{Coal-CO}_2}$ 整体降低,说明水分削弱CO₂与煤的结合强度,但 $E_{\text{Coal-CO}_2}$ 仍显著大于 $E_{\text{Coal-CH}_4}$,说明CO₂竞争吸附优势依然存在; $E_{\text{Coal-CH}_4}$ 绝对值随含水率升高而快速下降,表明水分对CH₄的抑制更强,使其更易被CO₂置换; $E_{\text{CO}_2\text{-CH}_4}$ 绝对值随含水率升高而降低,说明水分减少气体在孔隙中的密切接触,削弱两者的竞争强度。这一现象源于两方面:一方面,水分优先占据煤表面高能吸附位点,迫使气体只能吸附于次优位点,单位气体分子平均相互作用能降低;另一方面,孔隙表面形成的水膜改变局部介电环境,削弱气体与煤之间的静电及四极矩相互作用,进一步降低吸附能。

2.6 含水率对扩散系数的影响

在煤层气开采过程中,扩散作用在气体解吸和渗流中起桥梁作用,直接影响CO₂注入效率与CH₄产出效果。通过对均方位移曲线进行线性拟合,得到不同含水率煤中CO₂、CH₄扩散系数随 $\omega_{\text{CO}_2}/\omega_{\text{CH}_4}$ 的变化曲线如图11所示。结果显示,随着 $\omega_{\text{CO}_2}/\omega_{\text{CH}_4}$ 增加,两种气体扩散系数均减小。这是由于CO₂吸附量增加后,气体与煤基质表面作用增强,分子迁移受限,且CO₂占据孔隙空间,阻塞扩散路径,导致气体扩散能力减弱。

含水率升高对气体扩散的抑制作用更显著,与干煤相比,1%、3%和5%含水率煤中,CO₂平均扩散系数分别下降53.8%、66.3%和93.0%,CH₄平均扩散系数分别下降69.9%、87.3%和97.0%。这是因为水分子占据孔隙空间,且煤基质吸水后膨胀,阻断气体扩散通道;同时,水在煤表面形成水膜或团簇堵塞微孔,阻碍气体运移。此外,

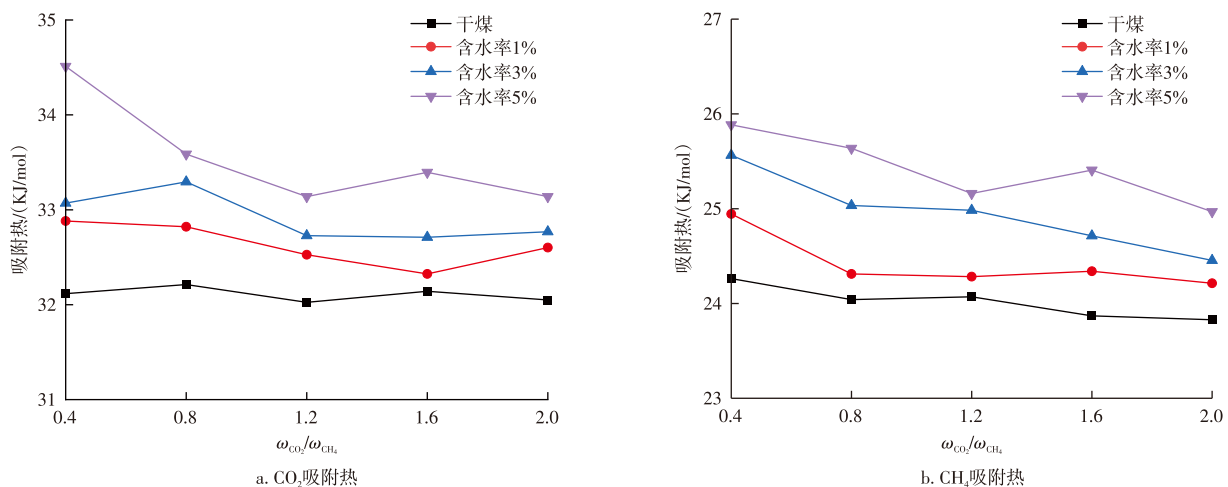


图9 吸附热变化曲线

Fig. 9 Curve of adsorption capacity

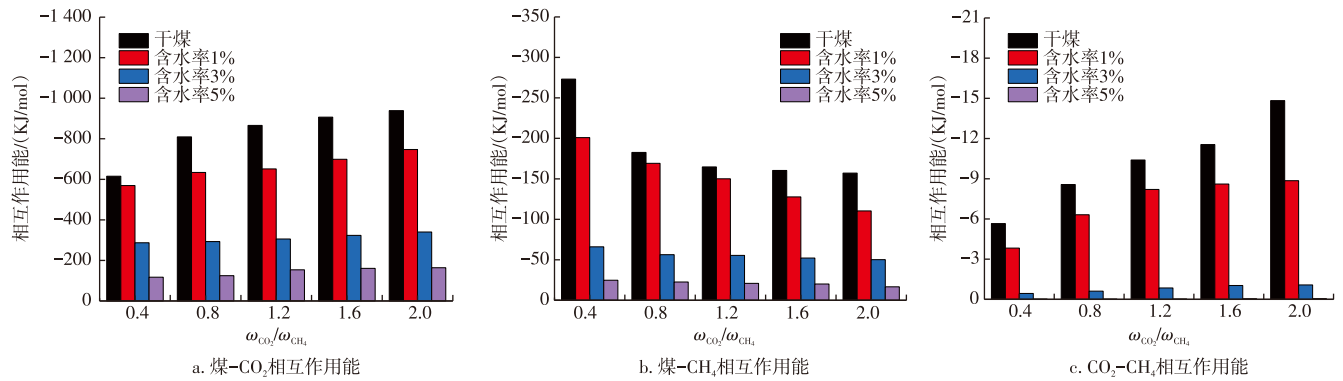


图10 相互作用能变化

Fig. 10 Changes in interaction energy

CO₂扩散系数大于CH₄,这是由于CO₂具有一定水溶性和更强扩散能力,使其在含水孔隙中仍保持相对较高的迁移性;CH₄扩散系数下降幅度大于CO₂,说明CH₄的扩散过程对水分更为敏感。

本研究的模拟虽然从分子尺度揭示水分与气体在煤基质中的微观作用机理,但其本身也存在一定的局限性:一方面,模拟所采用的理想化煤分子模型与真实煤的非均质复杂结构存在差异;另一方面,模拟的时间与空间尺度与宏观工程实践之间差距较大。未来的研究需将分子尺度机理参数嵌入更大尺度的孔隙网络模型或连续介质模型中,从而实现从微观机理到宏观行为的跨尺度预测。

3 结论

1)通过元素分析、¹³C-NMR和XPS实验构建的阜康深部煤分子式为C₂₁₀H₁₆₁O₁₀N₃。模型的¹³C-NMR谱图、密度、Langmuir参数及孔隙度模拟结果与实验结果高度吻合,表明该煤分子模型能有效表征阜康区块深部煤的结构与吸附特征。

2)随着ω_{CO₂}/ω_{CH₄}增加,煤基质孔隙度和渗透率逐渐下降,ω_{CO₂}/ω_{CH₄}=2时渗透率较饱和吸附CH₄时降低83.8%;含水率升高对孔渗抑制更显著,与干燥相比,含水率5%煤基质孔隙度降低84.7%,渗透率降低99.6%,表明水分强烈阻碍气体流动;

3)ω_{CO₂}/ω_{CH₄}增加使CO₂吸附量增加,CH₄吸附量降低,CH₄置换率升高,当ω_{CO₂}/ω_{CH₄}≥1.2时,吸附达到动态平衡。含水率升高使CO₂与CH₄吸附量下降,CO₂置换比显著降低,CO₂置换能力减弱,但水分对相对置换效率的影响较小;

4)CO₂的等量吸附热高于CH₄,随着CO₂吸附量增加,两者吸附热均降低。含水率升高使两种气体吸附热均增大,但均小于42 kJ/mol,吸附本质为物理吸附;

5)煤与气体的相互作用能顺序为: E_{Coal-CO₂} > E_{Coal-CH₄} > E_{CO₂-CH₄},CO₂在竞争吸附中占据优势;含水率升高削弱煤与气体相互作用能,且对CH₄的抑制更强。气体扩散系数随CO₂占比及含水率增加而显著降低,CH₄的降幅更大,表明水分对CH₄扩散的影响更强。

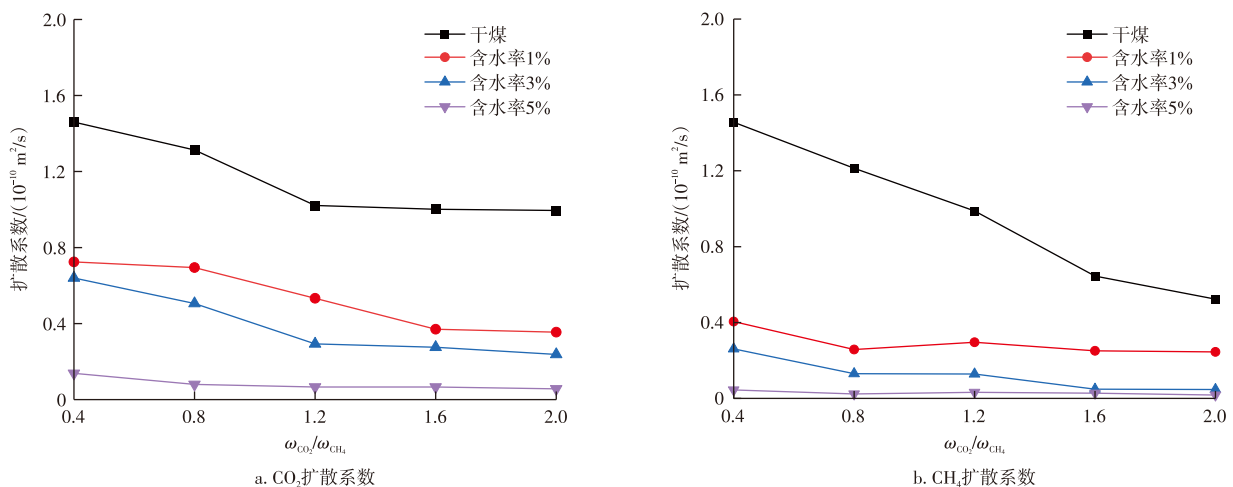


图11 扩散系数变化曲线

Fig. 11 Diffusion coefficient variation curve

参考文献

- [1] 卞正富,雷少刚.新疆煤炭资源开发的环境效应与保护策略研究[J].煤炭科学技术,2020,48(4):43-51.
BIAN Zhengfu, LEI Shaogang. Green exploitation of coal resources and its environmental effects and protecting strategy in Xinjiang[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(4): 43-51.
- [2] 李瑞明,周梓欣.新疆煤层气产业发展现状与思考[J].煤田地质与勘探,2022,50(3):23-29.
LI Ruiming, ZHOU Zixin. Development status and thoughts on coalbed methane industry in Xinjiang[J]. Coal Geology & Exploration, 2022, 50(3): 23-29.
- [3] 汤达祯,杨曙光,唐淑玲,等.准噶尔盆地煤层气勘探开发与地质研究进展[J].煤炭学报,2021,46(8):2412-2425.
TANG Dazhen, YANG Shuguang, TANG Shuling, et al. Advance on exploration-development and geological research of coalbed methane in the Junggar Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(8): 2412-2425.
- [4] 杨帆,李斌,王昆剑,等.深部煤层气水平井大规模极限体积压裂技术:以鄂尔多斯盆地东缘临兴区块为例[J].石油勘探与开发,2024,51(2):389-398.
YANG Fan, LI Bin, WANG Kunjian, et al. Extreme massive hydraulic fracturing in deep coalbed methane horizontal wells: A case study of the Linxing Block, eastern Ordos Basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2024, 51(2): 389-398.
- [5] 孙致学,闵成,张婉露,等.CO₂/N₂二元气体对甲烷在煤中吸附影响的分子模拟研究[J].煤田地质与勘探,2022,50(3):127-136.
SUN Zhixue, MIN Cheng, ZHANG Wanlu, et al. Molecular simulation of the effect of CO₂/N₂ binary gas on methane adsorption in coal[J]. Coal Geology & Exploration, 2022, 50(3): 127-136.
- [6] 王高峰,廖广志,李宏斌,等.CO₂驱气机理与提高采收率评价模型[J].油气藏评价与开发,2022,12(5):734-740.
WANG Gaofeng, LIAO Guangzhi, LI Hongbin, et al. Mechanism and calculation model of EOR by CO₂ flooding[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2022, 12(5): 734-740.
- [7] 朱浩楠,曹成,张烈辉,等.CO₂驱气提高采收率机理及发展方向[J].油气藏评价与开发,2024,14(6):975-980,989.
ZHU Haonan, CAO Cheng, ZHANG Liehui, et al. Mechanism and development direction of CO₂-EGR[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2024, 14(6): 975-980, 989.
- [8] 张小东,张瑜,张硕,等.超临界CO₂对高阶构造煤微观结构的影响机制[J].煤田地质与勘探,2023,51(5):45-53.
ZHANG Xiaodong, ZHANG Yu, ZHANG Shuo, et al. Influencing mechanisms of SC-CO₂ extraction on the microstructures of high-rank tectonic coals[J]. Coal Geology & Exploration, 2023, 51(5): 45-53.
- [9] 韩思杰,桑树勋.煤岩超临界CO₂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 CO₂ adsorption on coals: A review[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(1): 227-238.
- [10] 郑永旺,崔轶男,李鑫,等.深层高阶煤层CO₂-ECBM技术研究与应用启示:以沁水盆地晋中地区为例[J].石油实验地质,2025,47(1):143-152.
ZHENG Yongwang, CUI Yinan, LI Xin, et al. Research and insights for application of CO₂-ECBM technology in deep high-rank coal seams: A case study of Jinzhong block, Qinshui Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2025, 47(1): 143-152.
- [11] 刘会虎,吴海燕,徐宏杰,等.沁水盆地南部深部煤层超临界CO₂吸附特征及其控制因素[J].煤田地质与勘探,2018,46(5):37-42,48.
LIU Huihu, WU Haiyan, XU Hongjie, et al. Supercritical CO₂ adsorption characteristics and their control factors in deep-seated coal seams in southern Qinshui basin[J]. Coal Geology & Exploration, 2018, 46(5): 37-42, 48.
- [12] 张欢,柴昊楠,赵洪宝,等.重质烷烃对页岩中CO₂与CH₄竞争吸附的影响机制[J].油气藏评价与开发,2025,15(4):579-588.
ZHANG Huan, CHAI Haonan, ZHAO Hongbao, et al. Mechanism of heavy alkane influence on CO₂ and CH₄ competitive adsorption in shale[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2025, 15(4): 579-588.
- [13] 赵志鹏,肖钰哲,李红平,等.煤体CO₂与CH₄竞争吸附特征研究[J].煤矿安全,2025,56(7):12-19.
ZHAO Zhipeng, XIAO Yuzhe, LI Hongping, et al. Research on competitive adsorption characteristics of CO₂ and CH₄ in coal[J]. Safety in Coal Mines, 2025, 56(7): 12-19.
- [14] 林海飞,蔚文斌,李树刚,等.煤体吸附CH₄及CO₂热力学特性试验研究[J].中国安全科学学报,2018,28(6):129-134.
LIN Haifei, WEI Wenbin, LI Shugang, et al. Experimental study on thermodynamics characteristics of CH₄ and CO₂ adsorption on coal [J]. China Safety Science Journal, 2018, 28(6): 129-134.
- [15] JI B, PAN H, PAN M, et al. Molecular simulation of free CO₂ injection on the coal containing CH₄ structure and gas replacement [J]. Fuel, 2024, 377: 132789.
- [16] JIA J, SONG H, JIA P, et al. Construction of molecular structure of low/middle coal rank and its adsorption mechanism of CO₂ after N/S/P doping[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112741.
- [17] QIAN L, TAO C, MA C, et al. Construction of a macromolecular structure model for Zhundong subbituminous coal[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1248: 131496.
- [18] 高飞,白企慧,贾喆,等.基于量子化学计算的煤低温氧化放热强度[J].煤炭学报,2023,48(9):3428-3440.
GAO Fei, BAI Qihui, JIA Zhe, et al. Exothermicity of coal during low temperature oxidation process based on quantum chemical calculation[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(9): 3428-3440.
- [19] 刘宝刚.赤城煤矿煤分子对CO₂和CH₄气体的吸附、扩散性能模拟研究[D].阜新:辽宁工程技术大学,2022.
LIU Baogang. Simulation study on adsorption and diffusion properties of CO₂ and CH₄ gases in Chicheng coal molecules[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2022.
- [20] DING N, SI L, WEI J, et al. Study on coal wettability under different gas environments based on the adsorption energy[J]. ACS Omega, 2023, 8(24): 22211-22222.
- [21] 石静.准格尔盆地白家海凸起深部煤层孔缝气体赋存机制研究[D].北京:中国石油大学(北京),2023.
SHI Jing. Gas occurrence mechanism in deep coal rock fractures of Baijiahe uplift, Junggar Basin[D]. Beijing: China University of

- Petroleum (Beijing), 2023.
- [22] 杨兆彪, 李存磊, 郭巧珍, 等. 新疆准噶尔盆地白家海凸起深部煤层气不同赋存态分配规律[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(1): 127-137.
- YANG Zhaobiao, LI Cunlei, GUO Qiaozhen, et al. Distribution patterns of various occurrence states of deep coalbed methane in the Baijiahai Uplift, Junggar Basin, Xinjiang[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(1): 127-137.
- [23] LIU J, CHEN Z, ELSWORTH D, et al. Interactions of multiple processes during CBM extraction: A critical review[J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 87(3/4): 175-189.
- [24] QU H, LIU J, CHEN Z, et al. Complex evolution of coal permeability during CO₂ injection under variable temperatures[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 9: 281-293.
- [25] 牛庆合, 曹丽文, 周效志. CO₂注入对煤储层应力应变与渗透率影响的实验研究[J]. 煤田地质与勘探, 2018, 46(5): 43-48.
- NIU Qinghe, CAO Liwen, ZHOU Xiaozhi. Experimental study of the influences of CO₂ injection on stress-strain and permeability of coal reservoir[J]. Coal Geology & Exploration, 2018, 46(5): 43-48.
- [26] WANG S, ELSWORTH D, LIU J. Permeability evolution in fractured coal: The roles of fracture geometry and water-content[J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 87(1): 13-25.
- [27] SUN G, HAO Z, SUN X. Experimental investigation on the influence of water content on gas permeability characteristics in tectonic coal [J]. International Journal of Heat and Technology, 2025, 43(2): 618-624.
- [28] 吕宝艳. 不同吸附能力的气体对煤中 CH₄ 的置换效应及其差异性研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2020.
- LYU Baoyan. Replacement effect and difference of gases with different adsorption capacities on CH₄ in coal[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2020.
- [29] 林海飞, 姚飞, 李树刚, 等. 温度及含水量对煤吸附甲烷特性影响的实验研究[J]. 煤矿开采, 2014(3): 9-12.
- LIN Haifei, YAO Fei, LI Shugang, et al. Experiment of coal's temperature and water content influencing methane absorption quality[J]. Coal Mining Technology, 2014(3): 9-12.
- [30] 陈立伟, 王东杰, 边乐, 等. 煤层含水率对 CO₂ 等压扩散置换 CH₄ 效应的影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(增刊 1): 87-96.
- CHEN Liwei, WANG Dongjie, BIAN Le, et al. Study on influence of coal seam water content on effect of CO₂ isobaric diffusion displacing CH₄[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(Suppl.1): 87-96.
- [31] LI Z, BAI Y, YU H, et al. Molecular simulation of thermodynamic properties of CH₄ and CO₂ adsorption under different moisture content and pore size conditions[J]. Fuel, 2023, 344: 127833.
- [32] 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 study on gas adsorption, desorption-diffusion in water-bearing coal seams[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2015.

(编辑 徐佩)