

引用格式:张涛,郭建春,赵志红,等.基于分子模拟的新疆阜康低阶煤中甲烷吸附解吸规律研究[J].油气藏评价与开发,XXXX,XX(X):1-12.  
ZHANG Tao, GOU Jianchun, ZHAO Zhihong, et al. Molecular Simulation Study on the Adsorption and Desorption Behavior of Methane in Low-Rank Coal from Fukang, Xinjiang[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, XXXX, XX(X): 1-12.  
DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.

# 基于分子模拟的新疆阜康低阶煤中甲烷吸附解吸规律研究

张涛<sup>1,2</sup>, 郭建春<sup>1,2</sup>, 赵志红<sup>1,2</sup>, 曾杰<sup>1,2</sup>, 廖天彬<sup>3</sup>, 张恒<sup>3</sup>

(1.西南石油大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室,四川,成都 610500;2.西南石油大学石油与天然气工程学院,四川,成都 610500;3.新疆亚新煤层气资源技术有限责任公司,新疆,乌鲁木齐 830063)

**摘要:**新疆阜康区块低阶煤煤层气开发进入瓶颈期,亟需增大、加快勘探开发力度,但低阶煤微观孔隙中大量甲烷解吸效率低且吸附/解吸机理不明,导致新投产的煤层气井初期产量低、稳产时间短、开发效果差。为解决采收率低、吸附态甲烷难动用等问题,以新疆阜康区块低阶煤为研究对象,利用元素分析、氮气吸附、X射线衍射、傅里叶变换红外光谱和碳-13核磁共振表征了低阶煤的孔径分布、分子式( $C_{100}H_{108}O_{16}N_3$ )及其分子结构,并构建了狭缝型孔隙模型,采用巨正则蒙特卡洛方法(GCMC)模拟了不同开度、压力和温度条件下的吸附规律,并拟合了阜康区块低阶煤的非等温吸附朗格缪尔方程。并利用10 MPa,308K条件下的不同开度狭缝煤-甲烷吸附构型开展等温降压解吸分子动力学分析。研究结果表明:①明确阜康低阶煤分子主体是由脂肪碳链连接苯环/萘环组成的链状结构,并包含羧基、羟基和吡咯等官能团;②开度小于2 nm时,强纳米限域效应导致吸附势阱加深,甲烷密度呈“单峰”分布,赋存机制以微孔填充为主导;开度大于2 nm后,密度分布转为“双峰”并出现非吸附区,吸附机制过渡为表面吸附主导;③在高压条件下,升温通过降低吸附势能为甲烷脱附提供动能,此效应在开度大于2 nm的狭缝中更为显著,狭缝中心仍存在吸附态甲烷,吸附机制由微孔填充吸附和表面吸附共同主导;④小开度(1 nm)狭缝内解吸能垒高、扩散系数低( $0.075 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ ),导致严重的解吸滞后,而大开度(3 nm)狭缝能垒低、扩散系数高( $0.647 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ ),无解吸滞后现象。结论认为,降低低阶煤微孔中的吸附/解吸能垒是提高甲烷解吸效率和扩散能力的关键手段,通过降压-扩孔-升温的协同策略,采用前置 $\text{CO}_2$ +自生热压裂液组合压裂工艺,配合井网热流体驱替协同开发,是提高新疆阜康低阶煤煤层气藏采收率的重要发展方向。

**关键词:**新疆阜康;低阶煤;煤层气;吸附-解吸;分子模拟;微孔填充

中图分类号:TE257

文献标识码:A

## Molecular Simulation Study on the Adsorption and Desorption Behavior of Methane in Low-Rank Coal from Fukang, Xinjiang

ZHANG Tao<sup>1,2</sup>, GOU Jianchun<sup>1,2</sup>, ZHAO Zhihong<sup>1,2</sup>, ZENG Jie<sup>1,2</sup>, LIAO Tianbin Jie<sup>3</sup>, ZHANG Heng<sup>3</sup>

(1. National Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China; 2. School of Petroleum Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China; 3. Xinjiang Yaxin Coalbed Methane Resources Technology Research Co., Ltd., Urumqi, Xinjiang 830063, China)

**Abstract:** The development of low-rank coalbed methane in the Fukang Block of Xinjiang has entered a bottleneck stage, necessitating an urgent enhancement and acceleration of exploration and exploitation initiatives. However, the inefficient methane desorption process within the microscopic pores of low-rank coal, combined with poorly understood adsorption and desorption mechanisms, has resulted in challenges such as low initial production rates, short durations of stable production, and suboptimal development performance in newly commissioned coalbed methane wells. To address challenges such as low recovery rates and the difficulty in mobilizing adsorbed-phase methane, low-rank coal from the Fukang block was selected as the study subject. The coal's pore size distribution, molecular formula ( $C_{100}H_{108}O_{16}N_3$ ) and molecular structure were characterized using elemental analysis, Low-temperature  $\text{N}_2$  adsorption, XRD, FT-IR, and  $^{13}\text{C}$ -NMR, enabling the construction of a slit-shaped pore model. Adsorption behavior under varying slit widths, pressures, and temperatures was simulated via the grand canonical Monte Carlo (GCMC) method, and a non-isothermal Langmuir equation was fitted to describe methane adsorption in the

收稿日期:XXXX-XX-XX;修回日期:XXXX-XX-XX;录用日期:XXXX-XX-XX。

第一作者简介:张涛(1998-),男,在读博士研究生;主要从事煤层(岩)气渗流数值模拟研究与应用。地址:四川省成都市新都区新都大道8号。邮政编码:610500。E-mail: zhangtao100610@163.com

通信作者简介:郭建春(1970-),男,教授,博士研究生导师,主要从事油气开采领域的教学与科研工作。地址:四川省成都市新都区新都大道8号。邮政编码:610500。E-mail: guojianchun@vip.163.com

Fukang coal. Subsequently, isothermal depressurization desorption processes were analyzed using molecular dynamics simulations based on adsorbed methane configurations in slit pores at 10 MPa and 308 K. Key findings include: (1) The dominant molecular architecture of Fukang low-rank coal consists of aliphatic chains linking aromatic rings (benzene/naphthalene), functionalized with carboxyl, hydroxyl, and pyrrole groups; (2) At slit widths below 2 nm, strong nano-confinement deepens the adsorption potential well, leading to a "single-peak" methane density distribution, with micropore filling as the primary storage mechanism; above 2 nm, the density profile transitions to a "double-peak" pattern accompanied by a non-adsorption zone, indicating a shift toward surface-dominated adsorption; (3) Under high-pressure conditions, elevated temperature reduces adsorption potential energy, thereby promoting methane desorption—this effect is more pronounced in pores >2 nm, where both micropore filling and surface adsorption co-dominate, the central region of the slit still exhibits adsorbed methane; (4) In narrow slit (1 nm), high desorption energy barriers and low diffusion coefficients ( $0.075 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ ) lead to significant desorption hysteresis, whereas wider slit (3 nm) exhibit lower energy barriers and higher diffusivity ( $0.647 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ ), eliminating hysteresis. In conclusion, reducing the adsorption/desorption energy barrier in low-rank coal micropores is crucial for enhancing methane desorption efficiency and diffusivity. A synergistic strategy combining depressurization, aperture expansion, and thermal stimulation—implemented through pre-injected  $\text{CO}_2$  combined with self-heating fracturing fluids, followed by well-pattern thermal fluid displacement—represents a promising pathway for improving recovery rates in low-rank coalbed methane reservoirs in the Fukang block.

**Keywords:** Fukang block; low-rank coal; coalbed methane; adsorption and desorption; molecular simulation; micropore filling

中浅层低煤阶煤层气作为中国重要的非常规天然气资源,其产业化开发对保障国家能源安全、推动低碳经济发展及实现“双碳”目标具有关键支撑作用<sup>[1]</sup>。新疆2000 m以浅的煤层气地质资源量为7.5万亿 $\text{m}^3$ ,约占全国总资源量的1/4<sup>[2]</sup>,位于新疆境内的阜康区块是中国煤层气开发先导试验工程试验区,发育典型低阶煤储层,探明地质资源量达 $1.08 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ,2008年在阜康白杨河施工的生产试验井阜试1井首次获得了工业气流,日产气量超过2000 $\text{m}^3$ ,初步证实了新疆煤层气的可开发性<sup>[3]</sup>。

低阶煤作为煤层气资源的重要组成部分,其吸附-解吸行为与高阶煤存在显著差异,主要受其独特的孔隙结构和表面化学性质控制<sup>[4,5]</sup>。与高阶煤中高度发育的微纳孔隙及强烈的微孔填充效应不同<sup>[6]</sup>,低阶煤的孔隙系统以中孔(2–50 nm)和过渡孔为主,孔隙形态多表现为开放性墨水瓶状孔或楔形孔,连通性较好,但微孔比例较低,导致比表面积相对较小<sup>[7,8]</sup>。这一结构特征使得低阶煤对甲烷的吸附以单分子层吸附与微孔填充共同作用为主。实验研究表明,低阶煤的极限吸附量与其吸附孔的平均孔径呈负相关,而与孔容和比表面积呈正相关<sup>[9]</sup>,Langmuir压力常数受孔隙结构参数影响较小。由于微孔填充效应相对较弱,低阶煤在低压条件下的甲烷吸附能力通常低于高阶煤,吸附饱和过程较慢,但相应的解吸滞后现象也更明显,常规排水降压工艺对其吸附态甲烷的解吸促进效果更差,由于整体吸附能力较弱,使得低阶煤煤层气开发效果弱于高阶煤。当前对低阶煤吸附-解吸行为的研究多依赖于宏观实验(如低温液氮吸附<sup>[10]</sup>、等温吸附测试<sup>[11]</sup>)和地质统计分析<sup>[12]</sup>,虽然针对特定孔隙特征与吸附量的关联性进行了分析,但对于新疆阜康低阶煤中甲烷的吸附-解吸的分子动力学过程,以及甲烷在其微观孔隙网络中的扩散行为与机制,仍需开展更具针对性的深入探索。此外,在实际储层环境中,地层压

力、温度等作用对低阶煤中甲烷吸附-解吸行为的影响机制尚不明确,也是该领域需要进一步厘清的重要问题。

因此,本文利用分子模拟方法从微观尺度揭示甲烷与煤基质之间的相互作用机制,通过工业分析、元素分析和低温氮气吸附明确低阶煤灰分含量、元素比例和孔径分布占比。X射线衍射、傅里叶变换红外光谱和碳-13核磁共振实验解析表征低阶煤的分子式和代表性官能团,结合巨正则蒙特卡洛方法和分子动力学模拟,揭示甲烷和低阶煤在不同狭缝开度、温度条件下的吸附/解吸动力学特征,构建非等温吸附-解吸数学模型,明确降压-扩孔-升温的协同策略是降低解吸能垒、促进甲烷解吸的重要技术思路,为新疆阜康区块低阶煤煤层气的高效抽采和增产工艺优化提供理论依据。

## 1 低阶煤分子的实验表征

### 1.1 样品来源与制备

本文样品取自新疆省阜康市,在阜康1、3和4区块(1015~1025m)通过井下取心作业中共获取全直径煤样,其平均镜质组反射率 $R_o$ 分别为0.74%、0.82%和0.76%,属于低阶煤。将原始煤样加工成粒径为60~80目的粉末分别用于工业分析、元素含量分析、低温氮气吸附、X射线衍射、傅里叶变换红外光谱和碳-13核磁共振( $^{13}\text{C}$ -NMR)实验测试。这些煤样代表了阜康区块低阶煤,能够为深入研究煤分子结构和吸附/解吸特征提供具有代表性的样本基础,具体的实验步骤和结论参见后续章节。

### 1.2 灰分和元素含量

对来自于阜康1、3和4区块的样品进行逐级破碎和干燥,采用DHG-9030工业分析仪和Elementar UNICUBE元素分析仪进行灰分含量和元素含量分析,结果表明阜

康1、3和4号煤样的平均水分、灰分、挥发性物质和固定碳含量分别为3.40%、22.46%、18.91%和55.22%，氮、碳、氢、硫和氧元素的平均摩尔百分比分别为1.47%、79.65%、6.44%、0.22%和9.46%，硫元素含量极低可忽略不计，具体结果如图1所示。根据Fu等<sup>[13]</sup>和Hu等<sup>[14]</sup>提出的煤分子化学式计算方法，首先假设碳原子数量为 $x$ ，煤分子摩尔质量为 $y$  g/mol，煤分子中碳、氢、氧和氮各元素摩尔百分比分别为 $a, b, c, d$ ，因此， $y = x(1 + (b+c+d)/a)$ 成立。令分子摩尔质量为1600g/mol，将元素分析结果

代入可得碳原子数量为108.3个，取整为108个。基于质量守恒可得氢、氧和氮原子数量分别为116、3和16个，即煤分子式为 $C_{108}H_{120}O_{16}N_3$ ，此时摩尔质量为1719g/mol，在此分子式基础上逐个减少碳原子进行试算，直到煤分子摩尔质量与最初假设值相差小于12g/mol，基于该原理，当碳原子减少8个时，此时氢、氧和氮原子数分别为108、16和3个，煤分子此时摩尔质量为1606g/mol，即新疆阜康低阶煤分子式为 $C_{100}H_{108}O_{16}N_3$ 。

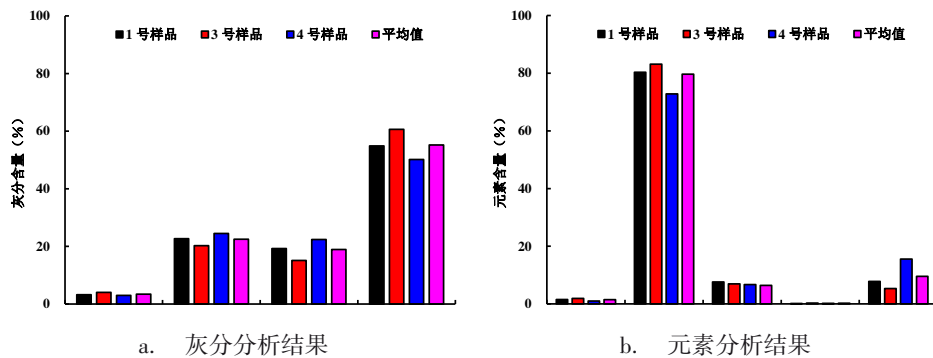


图1 低阶煤灰分和元素含量测试结果图

Fig. 1 Test results of ash content and elemental composition in low-rank coal

### 1.3 低温氮气吸附

利用康塔NOVA2000e型全自动比表面及孔隙度分析仪开展低温氮气吸附实验，脱气温度402.3 K(12 h)，吸附/脱附温度77 K，实验流程及结果获取遵循GB/T21650.2—2008煤的低温氮气吸附试验方法<sup>[15]</sup>。由图2a-c可知，在低相对压力( $p/p_0 < 0.4$ )区域吸附量缓慢增加，在中高相对压力区域( $0.4 \leq p/p_0 \leq 0.8$ )吸附量显著上升，并且在接近饱和蒸汽压( $0.8 < p/p_0 < 1$ )时，吸附量急剧增大，未出现明显的饱和平台。阜康低阶煤1、3和4号样品的氮气吸附曲线均表现为典型的IV型等温线，表明样品中存在由片状颗粒堆叠形成的狭缝状孔隙结构。图2d展示了基于Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算的孔径分布结果，其中小于10 nm的孔占比为65%~80%，小于4 nm的孔占比达15%~20%，表明新疆阜康低阶煤微孔发育良好，是甲烷吸附的主要空间，对其储集能力具有决定性影响。

### 1.4 X射线衍射

通过对煤样在0~90度范围内开展XRD衍射分析，光谱测试及其分峰拟合结果如图3所示，结果表明：阜康低阶煤总体存在石英/高岭石、方解石和黄铁矿，其中方解石含量最高。衍射角 $15^\circ$ 附近出现002峰，表明低阶煤

中存在非晶态有机碳，即碳原子骨架结构包含芳香族环和脂肪族碳链。

### 1.5 傅里叶变换红外光谱

进一步对低阶煤样开展傅里叶变换红外光谱扫描测试，光谱结果如图4所示。其结构主要包含脂肪族碳链结构、芳香骨架(苯环类)、以及丰富的含氧官能团。其中，波数范围 $400 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的波峰表明氮原子主要以吡咯形式存在于低阶煤。波数范围 $1000 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 的波峰表明低阶煤中含有羟基、羧基和芳香族碳，即部分含氧官能团与苯环类结合，存在苯酚和苯甲酸类结构。波数范围 $2800 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 的波峰表明低阶煤中含有脂肪族碳链、羟基和醛基，即部分含氧官能团与脂肪族碳链结合，存在醇类和羧酸类结构<sup>[13, 14, 16]</sup>。

### 1.6 碳-13核磁共振

利用德国Bruker-Anvance-Neo-600型的固体核磁仪对低阶煤中碳原子存在形式进行表征，碳-13核磁共振测试曲线如图5所示，曲线在化学位移 $\delta$ 在0~250范围内存在3个波峰，分别代表脂肪族碳(0~50)、芳香族碳(100~150)和羧基碳(220~250)。进一步对 $^{13}\text{C-NMR}$ 曲线的3个波峰开展分峰拟合分析，结果如图6所示。根据各波峰的分峰面积占比及对应的化学位移可以确定煤

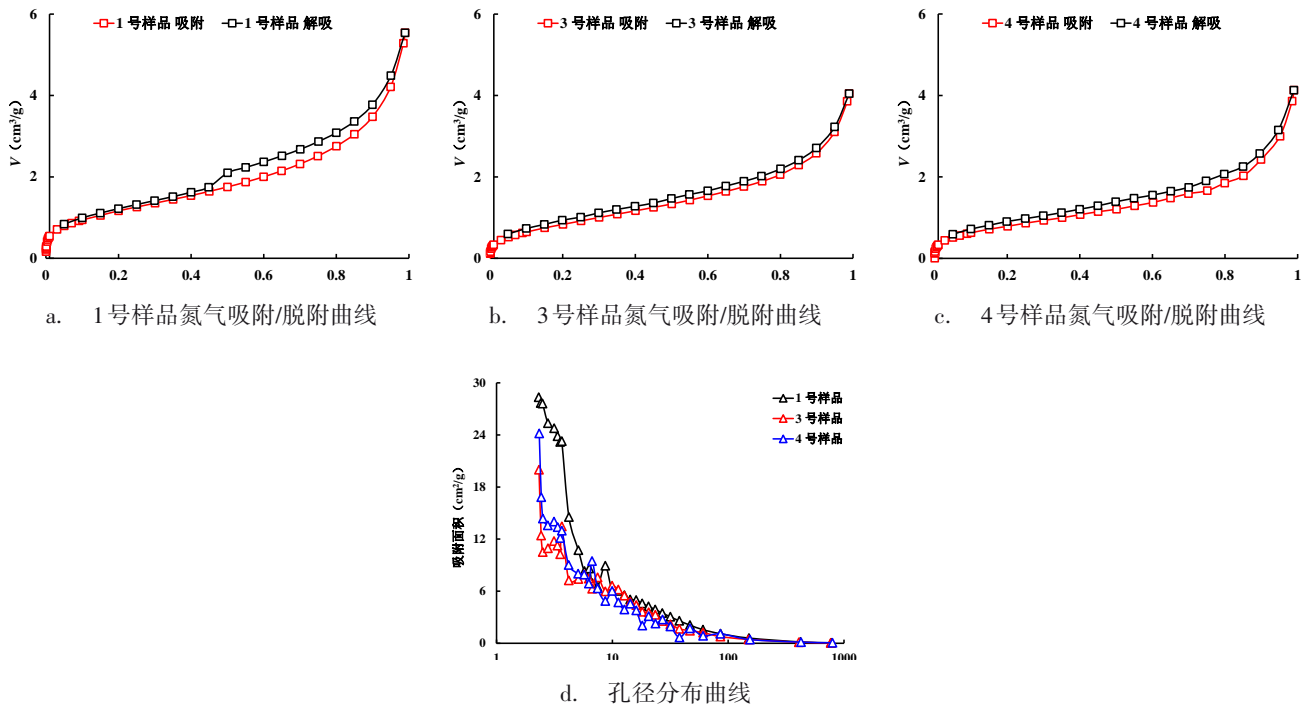


图2 低阶煤氮气吸附及孔径分布曲线

Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption analysis results of low-rank coal and its pore size distribution curve

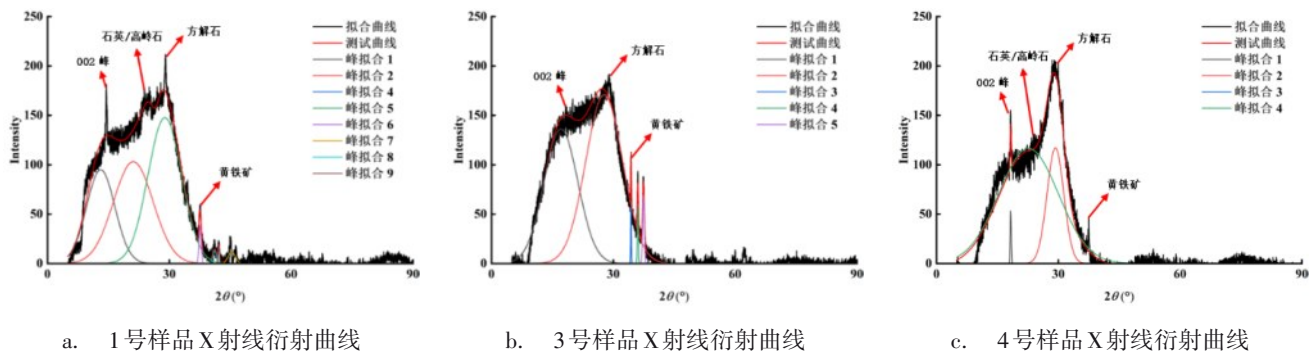


图3 低阶煤X射线衍射分析结果图

Fig. 3 X-ray diffraction analysis results of low-rank coal

样中碳原子具体官能团如表1所示<sup>[20]</sup>。结合低阶煤分子式可进一步确定其官能团的数量如表2所示。

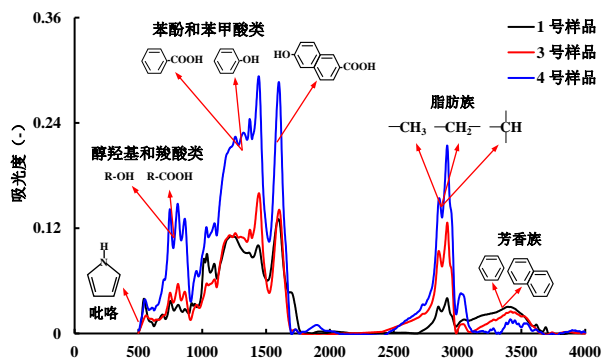


Fig. 4 FT-IR spectroscopic analysis results of low-rank coal

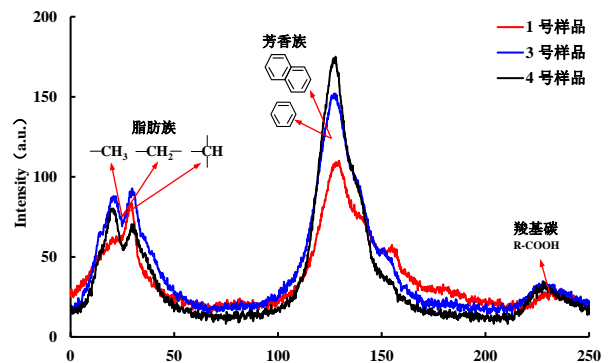


Fig. 5 Test results of <sup>13</sup>C-NMR for low-rank coal

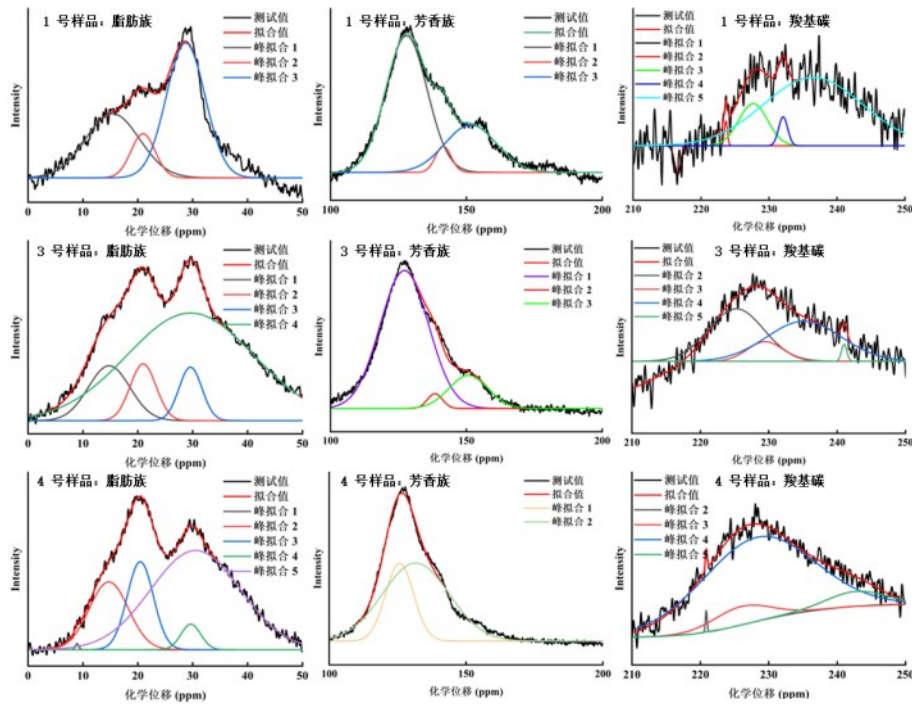


图6 低阶煤碳-13核磁共振分峰拟合结果

Fig. 6 The fitting results of <sup>13</sup>C-NMR peaks of low-rank coal

表1 新疆阜康低阶煤官能团组成表

Table 1 Functional group composition table of low-rank coal in Fukang, Xinjiang

官能团	脂肪族甲基	亚甲基	芳香族甲基	苯环	苯酚	羧基		
位移(ppm)	13	22~29	30~32	110~132	132~150	220~250		
含量(%)	1号	3号	4号	平均值	1号	3号	4号	平均值
	12.62	5.54	4.35	7.50	19.66	20.95	11.09	17.24
	3.88	11.24	18.81	11.31	10.93	12.21	10.93	11.36
	19.02	19.56	12.37	16.98	33.88	30.50	42.45	35.61

表2 新疆阜康低阶煤官能团含量表

Table 2 Functional group content table of low-rank coal in Fukang, Xinjiang

官能团	碳链	苯酚	萘环	苯环	羧基	醇羟基	吡咯
分子结构					R-COOH	R-OH	
数量/个	22	9	3	3	6	6	3

## 2 低阶煤狭缝型孔隙构建

### 2.1 模型构建

在明确低阶煤分子式后,结合前文官能团分析结果,并对已发表文献中煤分子化学结构<sup>[17-19]</sup>,确定低阶煤分子主体是由脂肪碳链连接苯环/萘环组成的链状结构,并包含羧基、羟基和吡咯等官能团。利用Material Studio建立分子构型并进行几何结构优化,如图7a所示。通过向3.5 nm×3.5 nm×3.5 nm的立方体晶胞盒子中随机充填

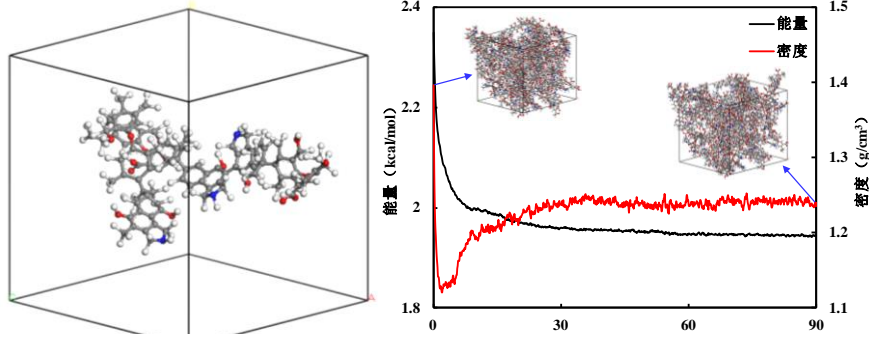
煤分子直至其密度达1.6 g/cm<sup>3</sup>,对晶胞3个主方向施加周期性边界,采用NPT系综对该晶胞进行几何优化和动力学模拟,确保体系能量和密度处于平衡态,能量和密度演化曲线参见图7b,其中最低能量构型对应的低阶煤晶胞密度为1.24 g/cm<sup>3</sup>,符合新疆阜康区块低阶煤实际密度(1.2~1.45 g/cm<sup>3</sup>)范围。煤有机质主要由芳香层片(结构类似石墨微晶)通过脂肪链和桥键连接构成<sup>[20, 21]</sup>,其原生孔隙源于芳香层片之间或结构缺陷处形成的纳米级间隙,在几何构型上更接近平行板狭缝。进而利用Crystal-Build命令建立对称狭缝型孔隙模型<sup>[22]</sup>,设置晶胞尺寸为3.5 nm×3.5 nm×10 nm,形成具有3 nm真空层的狭缝型孔

隙模型如图7c、d所示。BJH分析表明(图2d),样品中小于10 nm的孔隙贡献了主要比表面积,其中小于4 nm的微孔区域显著发育。为此,后续模拟中针对性设置1 nm、2 nm及3 nm的狭缝开度,以系统研究从强限域到较

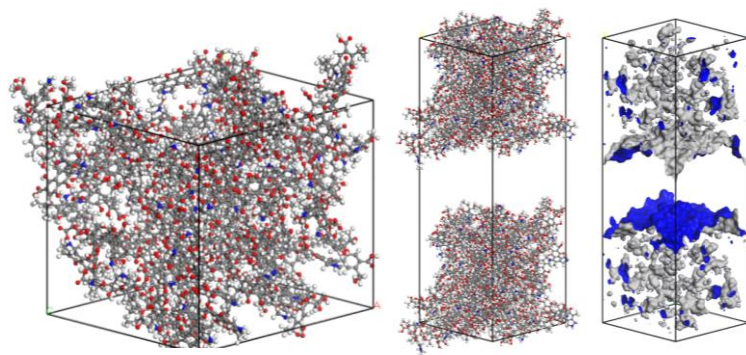
弱限域的完整变化过程。

图7 低阶煤分子结构及狭缝型孔隙模型

Fig. 7 Molecular structure of low-rank coal and slit-shaped pore model



a. 煤分子结构 b. 几何优化能量与密度演化曲线



c. 结构优化后的煤分子晶胞 d. 狭缝型孔隙模型及孔隙分布



### 2.2 模型验证

为验证本文建立的低阶煤分子的合理性,对1nm×1nm×1nm单煤分子晶胞进行X射线衍射图谱计算,所得结果与本文1.3节中X射线衍射实验测试结果中002峰分峰拟合结果具有较高一致性,结果如图8a所示。同时,基于巨正则蒙特卡洛方法模拟分析0~10 MPa范围内的甲烷等温吸附量,分子体系电荷参数设置选择Forcefield assigned,模拟方法选择Ewald&Group,原子截断半径为0.125 nm,任务项为Fixed Pressure,求解精度设置为medium。体系温度308 K,实验测试数据对比结果表明等温吸附量计算值与实值具有较好一致性,最高误差小于6%,平均误差约4.83%,如图8所示。

## 3 低阶煤中甲烷吸附规律研究

为厘清地层压力和温度对低阶煤中甲烷吸附的影响规律。基于前文狭缝型孔隙模型的建立方法,构建具有1、2和3nm开的狭缝孔隙模型,利用GCMC方法对新疆阜康区块低阶煤中甲烷吸附规律开展模拟分析,压力和温度变化范围分别为0.1~10 MPa和308~368 K,力场函数采用COMPASS III,分子体系电荷设置同2.2节,任务项为Fixed Pressure,求解精度设置为medium。为探究低阶煤与甲烷吸附-解吸的分子动力学机制,本研究假设该过程发生在干燥煤孔隙中,以排除水分子引起的竞争吸附和毛细管凝聚等耦合效应。尽管可能高估甲烷吸附量,但揭示的基本规律仍具重要机理参考价值。

### 3.1 地层压力的影响

设置体系温度为308 K,压力范围为0.1~10 MPa,利用Peng-Robinson状态方程<sup>[23]</sup>将压力转化为逸度用于开展GCMC模拟,参见表3,平衡时间10<sup>4</sup> ps,计算不同狭缝

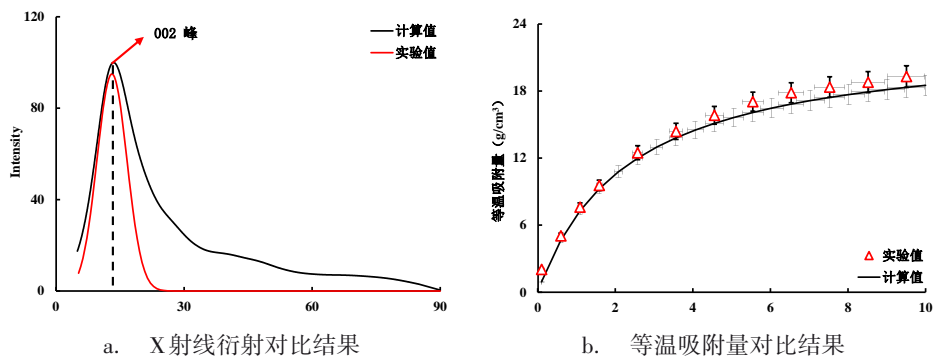


图8 低阶煤分子模型验证对比结果

Fig. 8 Validation and comparative analysis results of low-rank coal molecular model

开度条件下的吸附构型、吸附势分布和 $\text{CH}_4$ 纵向密度分布,结果如图9和10所示。

表3 压力-逸度转换表

Table 3 Pressure-Fugacity Conversion Table

压力(MPa)	逸度系数(-)	逸度(MPa)
0.1	0.9999	0.09999
1	0.9897	0.9897
5	0.9529	4.7645
10	0.9157	9.157

图9和10表明,狭缝开度显著影响甲烷的吸附行为,在1 nm狭缝孔隙中,强烈的纳米限域效应导致狭缝中心具有较高的吸附势能,吸附态甲烷的密度呈单一宽峰分布,其峰值随压力升高从0.1 MPa下的 $0.12 \text{ g/cm}^3$ 显著增至10 MPa时的 $0.24 \text{ g/cm}^3$ ,表现为典型的微孔填充效应<sup>[22]</sup>。开度小于2 nm时,两侧孔壁与甲烷间的范德华力势场强烈叠加,在孔隙中心形成强势阱,驱动甲烷以高密度“微孔填充”方式吸附,呈单峰分布。开度大于2 nm时,势场叠加程度减弱,甲烷主要受近壁面势阱吸引,吸附方式逐渐转变为“表面吸附”,密度峰值分别靠近两侧壁面,呈双峰分布。同时,孔隙扩大导致平均吸附势能随压力升高而下降。因此,2 nm是吸附机制从“叠加势场主导的微孔填充”向“单壁势场主导的表面吸附”转变的临界尺度。当开度增至3 nm时,孔隙中心势能趋近于零,平均吸附势能(尤其在0.1 MPa低压下)显著低于1 nm和2 nm孔隙。甲烷密度呈现清晰双峰,中心区域密度随压力降低急剧下降,进而在0.1 MPa下形成非吸附区。这表明,孔隙开度大于3 nm时,微孔填充效应基本消失,甲烷吸附机制由表面吸附主导<sup>[24-26]</sup>。综上,狭缝越窄,孔壁间叠加势场越强,对甲烷分子的捕获能力越高,因此1~2 nm孔隙在低压力(如0.1 MPa)下仍可维持稳定吸附,而大于3 nm的狭缝降压解吸时“微孔填充”难以保持。通过水力压裂扩大低阶煤微观孔隙开度,有望

促使吸附机制由微孔填充向表面吸附转变,降低强吸附态甲烷比例,从而提升煤层气自然解吸效率。

### 3.2 地层温度的影响

设置压力为10 MPa,体系温度范围为308~368 K,平衡时间 $10^4 \text{ ps}$ ,计算不同狭缝开度条件下的吸附构型、吸附势分布和 $\text{CH}_4$ 纵向密度分布,结果如图10和11所示。

图11和12表明,在高压(10 MPa)条件下,随着温度从308 K升至368 K,狭缝内的吸附势能面峰值显著降低,表明分子热运动动能增强导致吸附势阱变浅,从而削弱了甲烷分子与煤分子间的相互作用,促进了甲烷的脱附。小开度(1 nm)狭缝中心的甲烷密度峰值随温度升高而逐渐降低,从308 K时的 $0.24 \text{ g/cm}^3$ 降至368 K时的 $0.16 \text{ g/cm}^3$ ,但密度曲线仍保持“单峰”形态且值远高于体相气体密度,表明在强纳米限域效应下,即使温度升高,微孔内仍能吸附甲烷分子,但其吸附稳定性随着狭缝开度增大而进一步减弱,其中3 nm狭缝中心甲烷密度小于 $0.1 \text{ g/cm}^3$ ,尽管微孔填充效应减弱,甲烷赋存仍由体积填充吸附和表面吸附共同主导。综上所述,温度通过改变分子动能直接作用于吸附/解吸动力学,协同运用“降压-扩孔-升温”组合工艺<sup>[22]</sup>,依次或同步降低气相分压、削弱纳米限域效应、提供额外解吸动能,从而最大化新疆阜康区块低阶煤层中甲烷解吸率。

### 3.3 非等温吸附方程拟合

依托前文中不同压力、温度条件下的甲烷吸附量,对非等温条件下的朗格缪尔方程<sup>[27]</sup>进行了参数拟合,参式(1),其朗格缪尔压力和体积分别为2.89 MPa和 $14.16 \text{ g/cm}^3$ ,结果表明:吸附量受温度与压力的耦合影响显著,低压阶段吸附量随压力升高快速增加,主要表现为煤中发育的微孔进行填充式吸附。进入高压阶段(>5 MPa)后,吸附量增长明显变缓并逐渐趋于饱和。此时,大多数高能吸附位点已被占据,甲烷分子只能吸附在能量较低

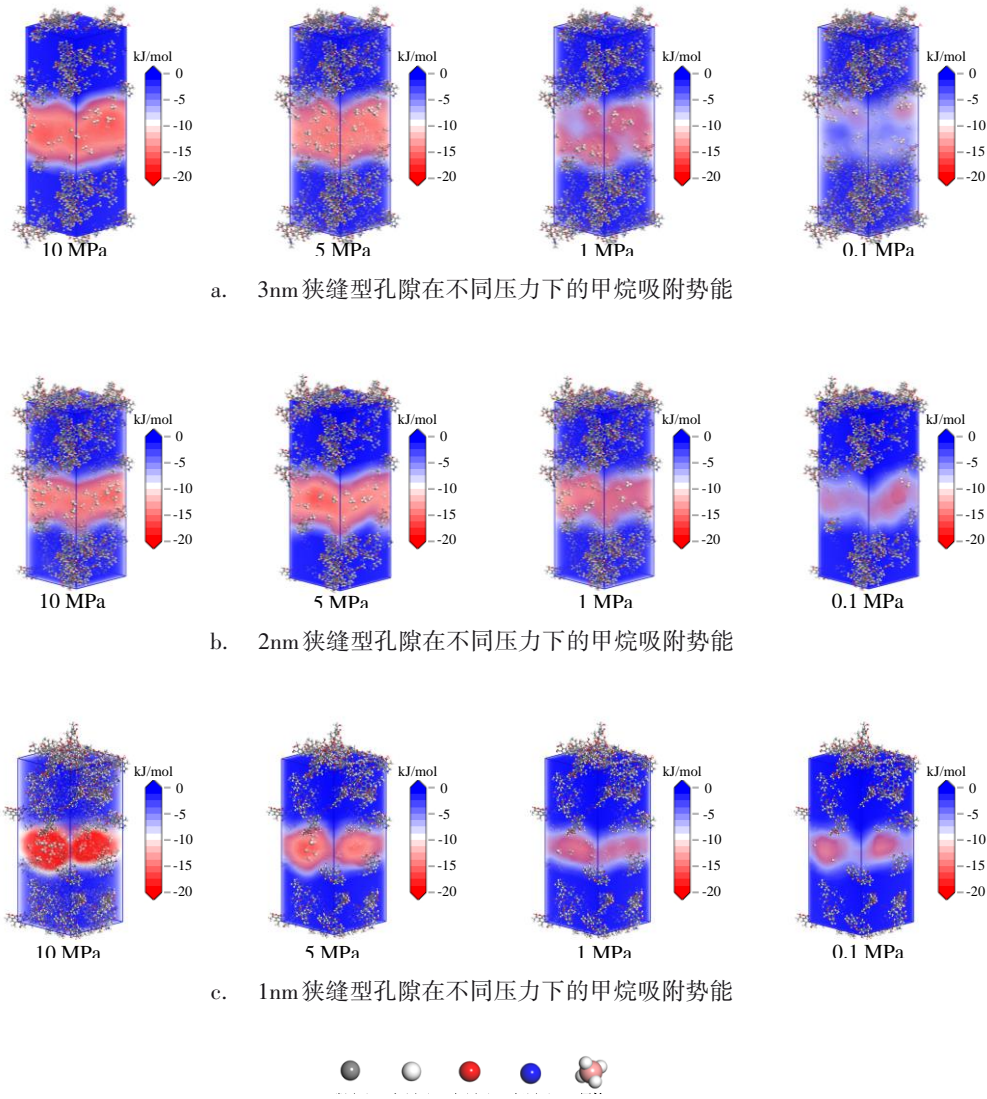


图9 不同狭缝开度下地层压力对甲烷吸附势能的影响

Fig. 9 The impact of reservoir pressure on methane adsorption potential under various slit apertures

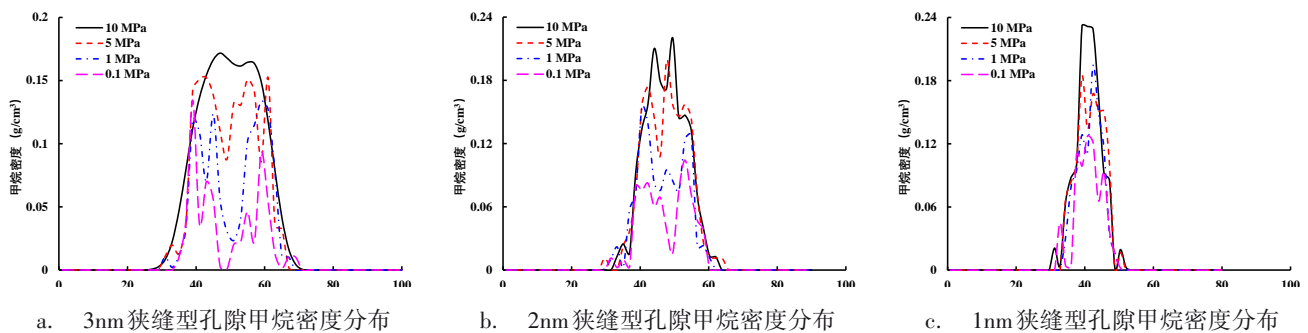


图10 不同狭缝开度下地层压力对甲烷密度的影响

Fig. 10 The impact of reservoir pressure on methane density under various slit apertures

的表面吸附点上,使得吸附量逼近其理论极限。而温度升高则通过改变甲烷分子动能与吸附热力学平衡,普遍导致饱和吸附量降低。

$$Q_s = \frac{14.16p}{2.89 + p} \exp \left[ \frac{0.0086(T_{ini} - T)}{1 + 0.0025p} \right] \quad (1)$$

其中,  $Q_s$  为非等温吸附量,  $m^3/t$ ;  $p$  为地层压力, MPa;  $T_{ini}$  为

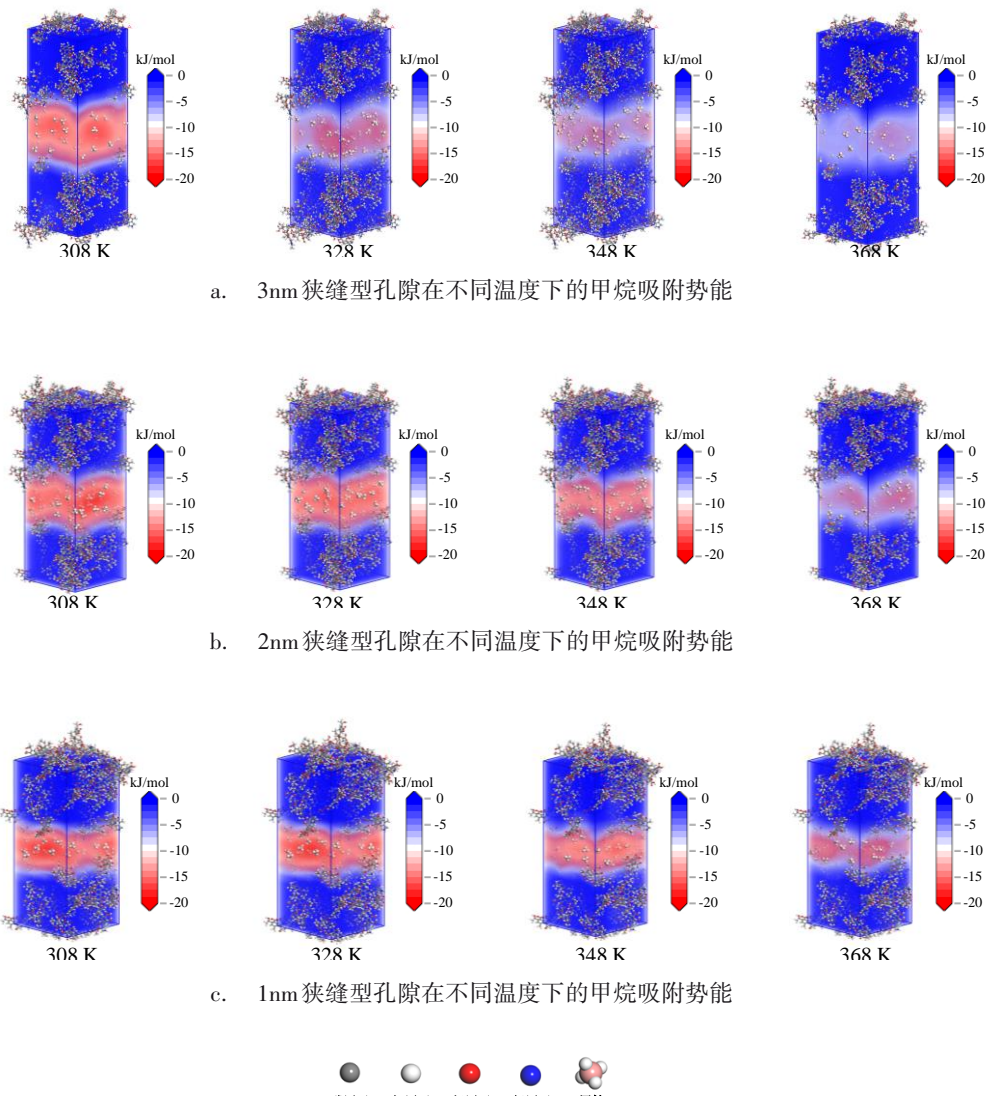


图 11 不同狭缝开度下地层温度对甲烷吸附势能的影响

Fig. 11 The impact of reservoir temperature on methane adsorption potential under varying slit apertures

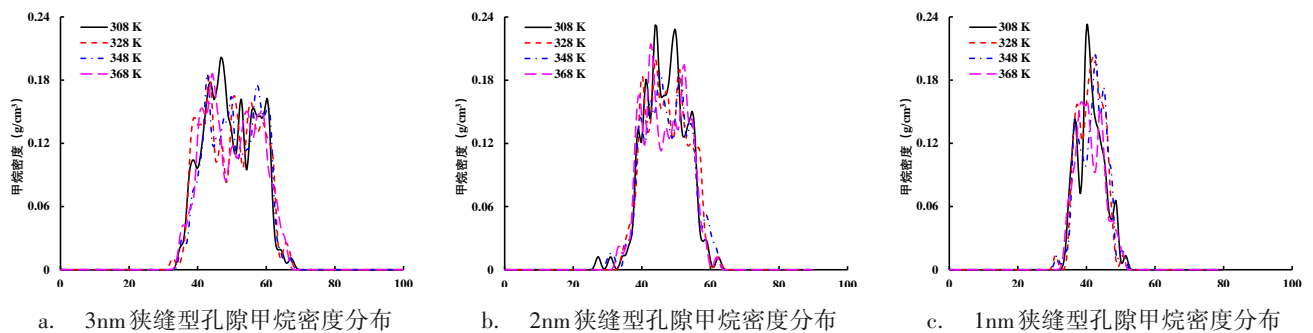


图 12 不同狭缝开度下地层温度对甲烷密度的影响

Fig. 12 The impact of reservoir temperature on methane density under various slit apertures

初始地层温度, K;  $T$  为地层温度, K。

#### 4 低阶煤中甲烷解吸附规律研究

在明确低阶煤中甲烷的吸附机理后, 依托第3章获

取的1、2和3nm狭缝的最低能量吸附构型(10 MPa, 308 K),开展等温降压分子动力学模拟,旨在揭示煤层气开采过程的甲烷解吸附机制。力场函数采用COMPASS III,分子体系电荷设置同2.2节,任务项为Forcite-Dynamics,求解精度设置为medium,甲烷解吸过程的均方根位移、扩散系数、径向分布函数和吸附能分别满足下式<sup>[28]</sup>:

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right) \quad (2)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right) \right) \quad (3)$$

$$g(r) = \frac{dN}{4\pi r^2 dr} \quad (4)$$

$$E_{AB} = E_{A+B} - E_A - E_B \quad (5)$$

其中, $MSD(t)$ 为均方根位移, $\text{\AA}^2$ ;  $N$ 为粒子数,个; $r(t)$ 和 $r(0)$ 分别为 $t$ 时刻和初始时刻粒子的位置矢量, $\text{\AA}$ ;  $t$ 为时间,ps; $D$ 为扩散系数, $\text{\AA}^2/\text{ps}$ ;  $g(r)$ 为径向分布函数,无量纲; $\rho$ 为粒子密度, $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $r$ 为两种粒子间的距离, $\text{\AA}$ ;  $E_{AB}$ 为煤分子和甲烷的相互作用能,kcal/mol;  $E_{A+B}$ 为吸附构型的体系总能量,kcal/mol;  $E_A$ 和 $E_B$ 分别为煤分子和甲烷的能量,kcal/mol。

甲烷解吸过程强烈受限于狭缝开度,甲烷密度剖面显示,参见图13a-c,在降压初期(1 ps),狭缝内甲烷密度呈峰值分布,1 nm开度狭缝中甲烷峰值密度约 $0.35 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,随解吸时间增加至1000 ps,密度峰值显著降低至约 $0.15 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,且分布趋于平缓,表明甲烷分子从吸附态向自由态转变。这一过程在3 nm狭缝开度下密度衰减更快,即开度越小,纳米限域效应越强,甲烷分子需克服更高的吸附能垒才能脱附<sup>[29, 30]</sup>。

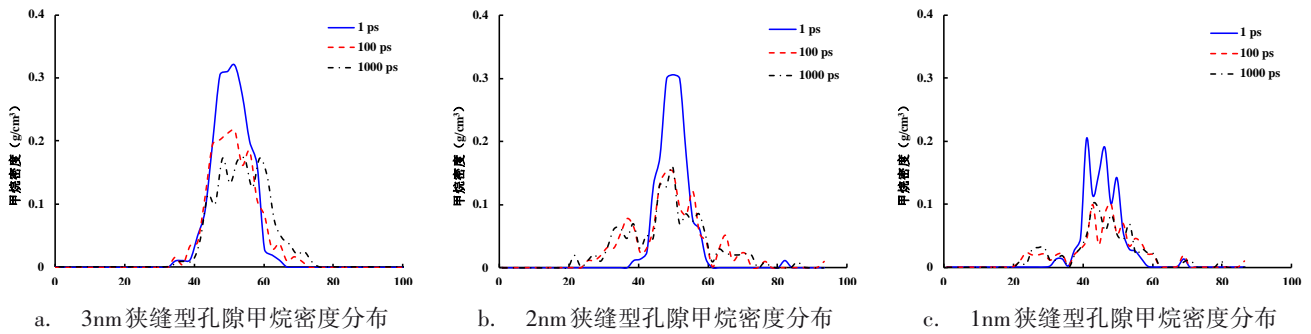


图13 不同狭缝开度下降压解吸的甲烷密度的演化曲线

Fig. 13 Evolutionary curves of methane density during pressure reduction desorption under varying slit apertures

MSD曲线线性拟合表明参见图14a,3 nm、2 nm和1 nm开度下的扩散系数分别为 $0.647$ 、 $0.116$ 和 $0.075 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ ,即开度越大,扩散能力越强,解吸速率越快。1000ps对应的甲烷碳原子与煤分子骨架碳原子的径向分布函数(RDF)清晰揭示了孔隙尺度对吸附层结构与作用力的调控(图14b)。在1 nm开度下,RDF于约 $4 \text{ \AA}$ 处呈现尖锐高峰( $g(r) \approx 2.3$ ),表明甲烷分子在极度受限空间内形成位置固定、排列高度有序的致密吸附层。此尖锐峰对应两侧孔壁叠加势场作用下,甲烷分子被强约束于狭缝中心势阱中。相比之下,3 nm开度下该处峰强显著降低( $g(r) \approx 1.5$ )且分布宽化,反映吸附分子在较大空间内有序性下降,排列更为松散,主要受单侧壁面作用。在1 nm狭缝开度中,甲烷分子同时受两侧孔壁范德华力的强耦合作用,需克服双重能量势阱才能解吸。而在3 nm及更大开度下,孔隙中心势场叠加效应减弱,甲烷解吸主要克服单侧作用,解吸能垒相应降低。甲烷与煤分子的相互作用能曲线(图14c)揭示了吸附能垒的存在,在1 nm开度体系中,解吸初期(0 - 100 ps)相互作用能迅速从 -

$450 \text{ kcal}/\text{mol}$ 下降至 $-580 \text{ kcal}/\text{mol}$ ,表现出显著的能量耗散,由于纳米限域效应增强导致的吸附势增大,部分甲烷分子在短时间内克服较高的解吸能垒,并脱离强吸附位点。随后(100 - 1000 ps),相互作用能变化趋于平缓,但整体仍低于其他开度体系,表明滞留的吸附态甲烷分子占据着能量更低的强吸附位,降压难以克服更高的解吸能垒,致使解吸滞后<sup>[31, 32]</sup>。2 nm与3 nm狭缝开度体系的相互作用能演化呈渐进式下降,并最终趋于稳定,这表明较大开度狭缝中解吸能垒较低,甲烷解吸程度高、扩散距离远,无明显解吸滞后现象。综上,削弱低阶煤微孔中的吸附能垒是提高甲烷解吸效率和扩散能力的关键手段,通过降压-扩孔-升温的协同策略,采用前置 $\text{CO}_2$ +自生热压裂液组合压裂工艺,配合井网热流体驱替协同开发,有望突破新疆阜康区块低煤阶煤层气难动用、低产能的现状。

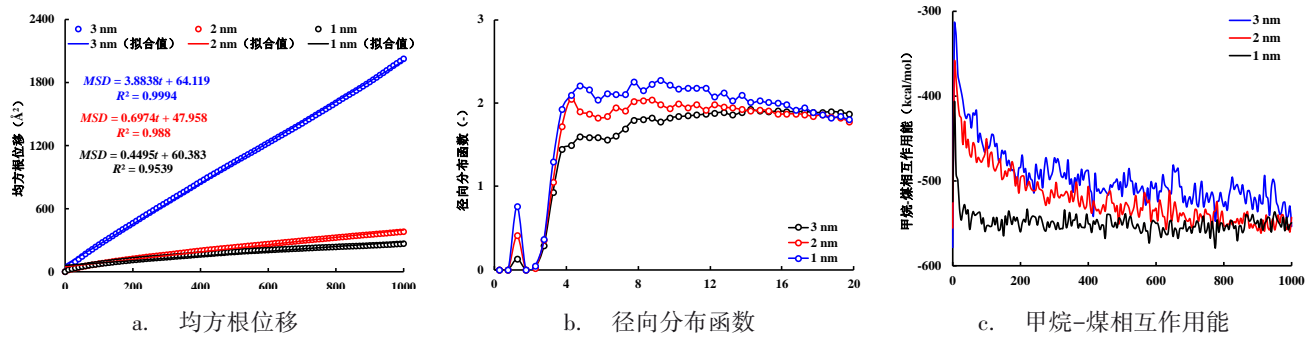


图14 不同狭缝开度下降压解吸的甲烷动力学参数演化曲线

Fig. 14 Evolutionary curves of methane kinetic parameters during pressure reduction desorption at different slit apertures

## 5 结论

1) 利用元素分析 XRD、FT-IR 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 表征了煤的分子式( $\text{C}_{100}\text{H}_{108}\text{O}_{16}\text{N}_3$ )及分子结构,并构建了狭缝型孔隙模型。明确了阜康低阶煤分子主体是由脂肪碳链连接苯环/萘环组成的链状结构,并包含羧基、羟基和吡咯等官能团;

2) 基于本文实验样品,明确 2 nm 为微孔填充效应显著发挥的临界开度,当开度小于 2 nm 时,两侧孔壁与甲烷间的范德华力势场显著叠加,强烈的纳米限域效应导致吸附势阱加深,甲烷密度呈“单峰”分布,甲烷赋存表现为典型的微孔填充机制;开度大于 2 nm 后,势场叠加程度减弱,狭缝中甲烷密度分布转为“双峰”,且狭缝中心存在非吸附区,表明吸附机制过渡为表面吸附主导;

3) 在高压(10 MPa)条件下,升温能显著降低吸附势,削弱甲烷分子与煤分子间的相互作用,从而为甲烷脱附提供动能。尤其在开度大于 2 nm 的孔隙中,升温对解吸的促进效果更为明显,但狭缝中心甲烷密度最低约  $0.1 \text{ g/cm}^3$ ,表明甲烷吸附机制由微孔填充吸附和表面吸附共同主导;

4) 小开度(如 1 nm)狭缝中纳米限域效应导致甲烷吸附层有序化,分子间作用力增强,解吸需克服更高能垒,表现为扩散系数低( $0.075 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ )、解吸滞后显著,仅依托降压无法进一步促进甲烷脱附。而大开度(如 3 nm)狭缝中限域效应减弱,扩散系数显著提高( $0.647 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ ),甲烷-煤分子之间相互作用能随解吸时间渐进下降,无解吸滞后现象。

### 参考文献

[1] 桑树勋,李瑞明,刘世奇,等.新疆煤层气大规模高效勘探开发关键技术领域研究进展与突破方向[J].煤炭学报,2024,49(1): 563-585.  
[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.  
[3] 黄中伟,李国富,杨睿月,等.我国煤层气开发技术现状与发展趋势[J].煤炭学报,2022,47(9): 3122-3238.  
[4] 陈晶,黄文辉,陈燕萍,等.沁水盆地煤系地层页岩储层评价及其影响因素[J].煤炭学报,2017,42(S1): 215-224.  
[5] 陈文文,杨延辉,王生维,等.高煤阶煤层气藏内水赋存特征与运移规律研究[J].煤炭科学技术,2016,44(S1): 154-159.  
[6] 程远平,胡彪.微孔填充——煤中甲烷的主要赋存形式[J].煤炭学报,2021,46(9): 2933-2948.  
[7] 李树刚,周雨璇,胡彪,等.低阶煤吸附孔结构特征及其对甲烷吸附性能影响[J].煤田地质与勘探,2023,51(2): 127-136.  
[8] 周三栋,刘大猛,蔡益栋,等.低阶煤吸附孔特征及分形表征[J].石油与天然气地质,2018,39(2): 373-383.  
[9] 贾腾飞,王猛,高星月,等.低阶煤储层孔隙结构特征及分形模型评价[J].天然气地球科学,2021,32(3): 423-436.  
[10] 李奇,吴勇,乔磊.深部中阶煤孔结构的压汞-液氮联合表征及孔隙分形特征[J].石油实验地质,2025,47(1): 130-142.  
[11] 陈刚.准噶尔盆地彩南地区深层低阶煤吸附特征及其影响因素[J].煤田地质与勘探,2016,44(2): 50-54.  
[12] 王博洋,秦勇,申建,等.我国低煤阶煤层气地质研究综述[J].煤炭科学技术,2017,(1): 170-179.  
[13] Fu S, Wang L, Li S, et al. Re-thinking methane storage mechanism in highly metamorphic coalbed reservoirs — A molecular simulation considering organic components [J]. Energy, 2024, 293: 130444.  
[14] Hu G, Chong J, Huo X, et al. Calibration of the molecular structure for Shanxi lignite by combining spectral analysis and quantum mechanical calculations [J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1317: 139125.  
[15] Meng J, Bao Y, Hu Y, et al. Methane Adsorption Behavior and the Constraint Mechanism of Microbial Degradation in Coals of Varying Ranks [J]. Energy & Fuels, 2025, 39(10): 4761-4772.  
[16] Geng W, Nakajima T, Takanashi H, et al. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry [J]. Fuel, 2009, 88(1): 139-144.  
[17] Gan J, Wang D, Xiao Z, et al. Experimental and molecular dynamics investigations of the effects of ionic surfactants on the wettability of low-rank coal [J]. Energy, 2023, 271: 127012.  
[18] Lyu X, You X, He M, et al. Adsorption and molecular dynamics simulations of nonionic surfactant on the low rank coal surface [J]. Fuel, 2018, 211: 529-534.

- [19] 徐旺林 赵, 虎建玲, 邵燕, 史云鹤, 张月巧, 方向, 孙远实, 刘宇. 深部煤岩大分子结构与孔隙结构协同演化机制——以鄂尔多斯盆地石炭系本溪组为例 [J]. 石油学报, 2025, 46(10): 1892-1905.
- [20] Li T, Tan B, Yu J, et al. Research on the molecular structure reconstruction and energy evolution mechanism of low-rank coal during low temperature oxidation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2026, 14(2): 121187.
- [21] Yan J, Lei Z, Li Z, et al. Molecular structure characterization of low-medium rank coals via XRD, solid state  $^{13}\text{C}$  NMR and FTIR spectroscopy [J]. Fuel, 2020, 268: 117038.
- [22] 郭建春 张, 赵志红, 陈必武, 石延霞, 曾杰, 卢聪, 曾凡辉. 沁水盆地南部高阶煤微孔填充效应及其扩孔—升温— $\text{CO}_2$ 置换解除机制 [J]. 天然气工业, 2025, 45(7): 12-23.
- [23] Aborafia R, Saeedi Dehaghani A H. Investigating the Phase Behavior of Methane, Ethane, Propane, and Their Ternary Mixture Confined in Nanopores: Equations of State and Monte Carlo Simulation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(32): 14352-14366.
- [24] 程远平, 易明浩, 王亮. 煤中吸附态与游离态甲烷的串联扩散特征及理论表征 [J]. 煤炭学报, 2025, 50(1): 326-339.
- [25] Liu Y, Hao C, Wang Z, et al. Micropore distribution and methane adsorption process and mechanism in bituminous coals: A molecular dynamics simulation study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 112139.
- [26] Yang Y, Jin Y, Song H, et al. Shape and size effects on adsorption performance of methane from pores in coal [J]. Energy, 2025, 318: 134814.
- [27] Liu X, Sang S, Zhou X, et al. Coupled adsorption-hydro-thermo-mechanical-chemical modeling for  $\text{CO}_2$  sequestration and well production during  $\text{CO}_2$ -ECBM [J]. Energy, 2023, 262: 125306.
- [28] Hu H, Li Z, Qiao X, et al. Modification effect of supercritical  $\text{CO}_2$  on coal microstructure and its influence on  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  adsorption and diffusion [J]. Gas Science and Engineering, 2025: 205669.
- [29] 张玉贵, 陈世强, 张明杰, 等. 煤吸附气体表面扩散的阻塞系数与模型 [J]. 煤炭学报, 2024, 49(S2): 1068-1078.
- [30] Zhang Y, Liu J, Ding X, et al. Energy effects and correlation analysis of methane adsorption for vacuum layer structure by coal molecules under the influence of water molecules [J]. Fuel, 2026, 405: 136447.
- [31] 张遵国, 李丹丹, 陈毅, 等. 气体压力与粒径对煤  $\text{CO}_2$  动态扩散-吸附特征影响研究 [J]. 矿业科学学报, 2024, 9(4): 493-503.
- [32] Zhao J J, Lin B Q, Liu T, et al. Mechanism of water adsorption and penetration at the coal interface under methane pressure and temperature [J]. Physics of Fluids, 2025, 37(6): 062018.