不同温度和含水率下 CH_4 和 CO_2 在煤分子结构中吸附与扩散的模拟研究*

张超[1],吴兴玉[2],吴彦敏[1],宗家伊[3],陆文龙[1],贾廷贵[2],郭帅[2],张靖[2]

(1.内蒙古蒙泰不连沟煤业有限责任公司, 内蒙古 鄂尔多斯市 017100;
2.内蒙古科技大学 矿业与煤炭学院, 内蒙古 包头市 014010;
3.内蒙古科技大学 化学与化工学院, 内蒙古 包头市 014010)

摘要:为研究煤分子结构模型中 CH_4 与 CO_2 吸附与扩散规律,采用巨正则系综蒙特卡洛和分子动力学模拟方法,分析不同温度、压力与含水率条件下煤分子结构模型中 CH_4、CO_2 的吸附与扩散过程。结果表明:随着温度或含水率的升高,CH_4 与 CO_2 的吸附量均呈现一定幅度的下降,而 CO_2 的吸附与扩散能力均优于 CH_4;随着压力增大,两种气体的吸附量均增加,但易趋于饱和,表现出典型的饱和吸附特征;Langmuir 拟合结果显示,温度或含水率升高均会导致吸附参数 a、b 值下降,且 CO_2 的参数值始终高于 CH_4,表明 CO_2 与煤体之间展现出更高的吸附亲和性;温度升高可显著增强两种气体分子的动能,降低其在煤分子结构模型中的局部富集程度,从而提高扩散性能。CO_2 在各温度下的均方位移均大于 CH_4,表明其扩散能力更强,空间分布更均匀;随着含水率的提高,两种气体在煤分子结构模型中的平均质量密度均降低,水分子存在虽不会改变气体吸附曲线整体变化,但使气体的吸附饱和点显著降低;高含水率条件(6.55%)会显著抑制气体扩散行为,水分子填充孔隙并与煤分子作用,导致气体扩散路径受限,削弱了气体迁移程度,限制了气体扩散速率,CH_4 和 CO_2 的扩散系数分别下降至 0.063×10^{-8} m^2/s 和 1.33×10^{-8} m^2/s。研究结果为提升煤层气采收率及优化 CO_2 封存策略提供了理论依据。

关键词:煤分子结构;吸附与扩散规律;分子动力学模拟;吸附量;扩散系数
中图分类号:TD712 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)06-0140-12

Simulation Study on Adsorption and Diffusion of CH_4 and CO_2 in Coal Molecular Structure Under Different Temperatures and Moisture Contents

Zhang Chao[1], *Wu Xingyu*[2], *Wu Yanmin*[1], *Zong Jiayi*[3], *Lu Wenlong*[1], *Jia Tinggui*[2], *Guo Shuai*[2], *Zhang Jing*[2]

(1.Inner Mongolia Mengtai Buliangou Coal Industry Co., Ltd., Erdos, Inner Mongolia 017100, China;
2.School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China;
3.School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

Abstract: To study the adsorption and diffusion laws of CH_4 and CO_2 in the coal molecular structure model, the adsorption and diffusion processes of CH_4 and CO_2 in the coal molecular structure model under different temperatures, pressures and moisture contents were analyzed using the grand canonical ensemble Monte Carlo method and molecular dynamics simulation method. The results show that with increasing temperature or moisture content, the adsorption capacity of CH_4 and CO_2 decreases to a certain extent, while the adsorption and diffusion capacity of CO_2 is better than that of CH_4. With increasing pressure, the adsorption capacity of the two gases increases, but it tends to saturate, exhibiting typical saturated adsorption characteristics. The Langmuir fitting results show that the increase of temperature or moisture content leads to the decrease of adsorption parameters a and b, and the parameter value of CO_2 is always higher than that of CH_4, indicating that CO_2 and coal show higher adsorption affinity. The increase of temperature can significantly enhance the kinetic energy of the two gas molecules and reduce their local enrichment in the coal molecular structure model, thus improving the diffusion performance. The mean square displacement of CO_2 at each temperature is greater than that of CH_4, indicating that the diffusion ability of CO_2 is stronger and the spatial distribution is more uniform. With increasing moisture content, the average mass density of the two gases in the coal molecular structure model decreases. Although the presence of water molecules does not change the overall trend of the gas

* **收稿日期**:2025-06-23
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52064043);内蒙古自治区自然科学基金面上项目(2022LHMS05019,2022LHMS05020)
作者简介:张超(1992—),男,内蒙古鄂尔多斯人,工程师,主要从事矿井一通三防相关理论及技术研究工作。E-mail:1577916749@qq.com

adsorption curve, the adsorption saturation point of the gas is significantly reduced. The high moisture content condition (6.55%) will significantly inhibit the gas diffusion behavior. Water molecules fill the pores and interact with coal molecules, resulting in restricted gas diffusion paths, weakening the degree of gas migration, and limiting the gas diffusion rate. The diffusion coefficients of CH_4 and CO_2 decrease to 0.063×10^{-8} m^2/s and 1.33×10^{-8} m^2/s, respectively. The research results provide a theoretical basis for improving coalbed methane recovery rate and optimizing CO_2 sequestration strategy.

Key words: Coal molecular structure, Adsorption and diffusion law, Molecular dynamics simulation, Adsorption capacity, Diffusion coefficient

0 引言

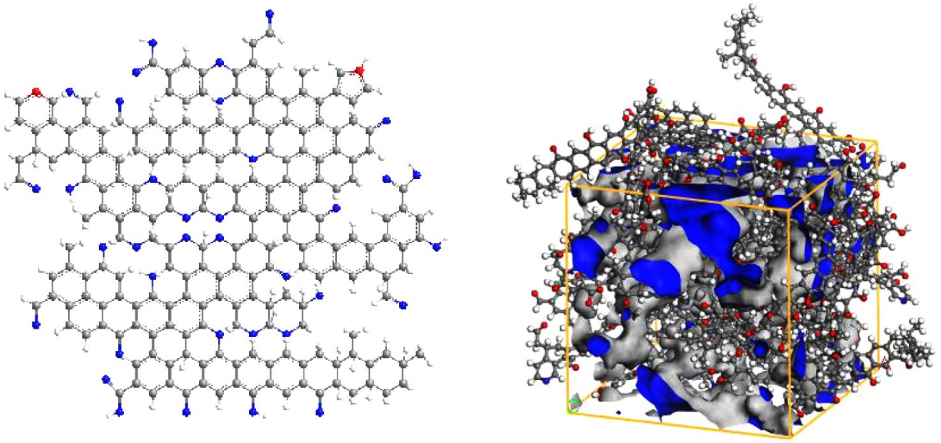
在全球气候变暖与“双碳”战略目标日益推进的背景下,煤层气(CH_4)作为一种高性价比、高热值的非常规天然气自然资源,其开发利用日益受到重视。不仅有助于优化能源结构、减少温室气体排放,同时也是我国推进能源转型的重要组成部分[1-3]。此外,通过注入二氧化碳替代煤层中吸附态甲烷的 CO_2 增强煤层气开采(CO_2 Enhanced Coal Bed Methane Recovery, CO_2-ECBM)与封存技术,可提高煤层气采收率,实现 CO_2 的地质封存,兼具能源回收与碳减排的双重意义。因此,深入研究煤体内 CH_4 与 CO_2 的吸附与扩散行为,已成为 CO_2-ECBM 技术高效实施的理论基础。CO_2-ECBM 技术利用 CO_2 的高吸附性能,将其注入煤层以替换吸附态 CH_4,从而提升煤层气的产气效率,并实现 CO_2 的埋存减排[4-5]。近年来,国内外学者围绕煤体吸附行为、扩散机制及其影响因素开展了大量试验与模拟研究。例如,梁卫国等[6]、Sun Xiaoxiao 等[7]通过试验及模拟方法发现,温度升高虽有利于 CH_4 解吸,却不利于提高 CO_2 的封存效率。Krooss Bm 等[8]、Day S 等[9]对不同含水率煤样开展高压吸附试验,发现水分会显著降低煤对 CH_4 与 CO_2 的吸附容量。而李树刚等[10]、周西华等[11]利用混合气体装置研究了 CO_2 对 CH_4 的竞争置换作用,进一步确认了 CO_2 在煤体中具有优先吸附的能力。这些成果奠定了煤层气开发与 CO_2 地质封存的基础。然而,煤层气的赋存与运移过程受到多种环境因素的共同作用,其中温度、压力、水分子及气体成分比例等因素均会对气体分子的吸附动力学与扩散路径产生影响。例如,较高的压力通常有助于增强气体在煤分子表面的吸附,但温度升高则倾向于削弱这种吸附作用,反而促进气体的解吸与扩散。水分子的存在会占据煤表面原本用于气体吸附的孔隙位点,减少有效孔体积,干扰扩散通道的连续性,从而限制气体的运移能力。在实际储层中多种因素均会对气体产生影响,通过宏观试验难以准确揭示气体吸附与扩散行为。为更准确地了解煤层气的赋存状态和传输行为,引入分子模拟方法,包含巨正则蒙特卡洛方法(Grand Canonical Monte Carlo, GCMC),以及分子动力学方法(Molecular Dynamics, MD)[12-13]。已有研究表明,GCMC 模拟可有效描述气体分子在煤分子表面的吸附等温特征,而 MD 模拟可追踪分子扩散路径及其运动特性。例如,娄和壮等[14]、Zhao Xiao 等[15]基于 GCMC 模拟发现,不同气体在煤体的吸附顺序通常表现为:$H_2O>CO_2>N_2>O_2>CH_4>CO$,$CO_2$ 分子因其较强极性和成键能力展现出更强的吸附亲和性。辛鑫昕等[16]、Xu Chao 等[17]采用 GCMC 方法研究了煤吸附混合气体的过程,结果表明,压力增加有利于气体吸附,但当压力为 5 MPa 时,气体吸附量已接近饱和,CO_2 的吸附量主要受系统压力的变化所驱动。相建华等[18]、Dang Yong 等[19]均采用 GCMC 和 MD 方法模拟研究了煤分子结构模型吸附气体的演化规律,分析温度与压力对气体吸附行为的影响,指出高温会削弱气体吸附容量,提升扩散速率。而 Jia Jinzhang 等[20]、Zhang Shuo 等[21]发现水分与 CO_2 分子会优先占据煤体高能位点,压缩 CH_4 的吸附空间,限制其扩散路径。这些研究成果在方法上具有前瞻性,但当前多数研究仍侧重于宏观试验或多组分耦合系统。因此,为更深入了解不同因素对 CH_4 和 CO_2 气体吸附与扩散行为的影响,本研究以新疆准东五彩湾煤为研究对象,构建具有代表性的煤分子结构模型,结合 GCMC 与 MD 两种模拟方法,探讨温度、压力及含水率 3 种关键参数对 CH_4 与 CO_2 吸附扩散特性的影响规律[22]。在模拟中,采用 COMPASS 力场,并在不同条件下获取 Langmuir 参数、吸附等温线、气体质量密度分布图、均方位移曲线及扩散系数等,定量描述两种气体的吸附与扩散行为。研究结果有望为煤层气高效开采与 CO_2 地质封存方案优化提供理论指导。

1 煤分子结构模型的构建及模拟方法

1.1 煤分子结构模型的构建及参数

以新疆准东五彩湾煤为研究基础,构建分子式为 $C_{206}H_{128}O_{36}N_2$ 的煤分子结构模型,该模型具有芳香骨架主导的片层堆叠构型[23],以探究 CH_4 和

CO_2 在该煤分子结构模型中的吸附与扩散行为。本研究首先基于煤分子构建煤的三维模型。在煤分子构建过程中,利用 Materials Studio 2020 软件中的 Forcite 模块对煤分子进行几何构型优化,并通过退火方法提升其稳定性,经优化后得到稳定低能量构型,见图 1(a)。随后,利用 Amorphous Cell 模块,建立具有周期性边界的煤分子三维模型。完成晶胞构建后,应用 Forcite 模块下的动力学功能对模型密度进行测试,结果显示,所建煤结构模型的密度为1.25 g/cm^3,处于烟煤煤样的物理密度范围内,验证了该煤分子结构模型具有合理性。为更深入地解析该模型的孔隙结构与分布,借助 Connolly 表面理论及相应计算工具进行建模分析,借助 Atom Volumes & Surfaces 模块实现孔隙体积的三维可视化。以半径为 0.75 Å 的刚性探针分子对煤结构模型的孔隙进行可视化操作,模拟出气体分子在煤结构模型中的可渗透路径,以此识别出可进入的孔隙空间。图 1(b)展示了煤分子结构模型及内孔径分布,其中灰色区域代表被占据的体积(颜色标识见电子版),蓝色区域则对应可利用的空隙体积,直观反映了微观尺度下煤体结构的孔隙形态与空间分布特征。



(a) 煤分子的三维模型 (b) 煤分子结构模型及孔隙分布

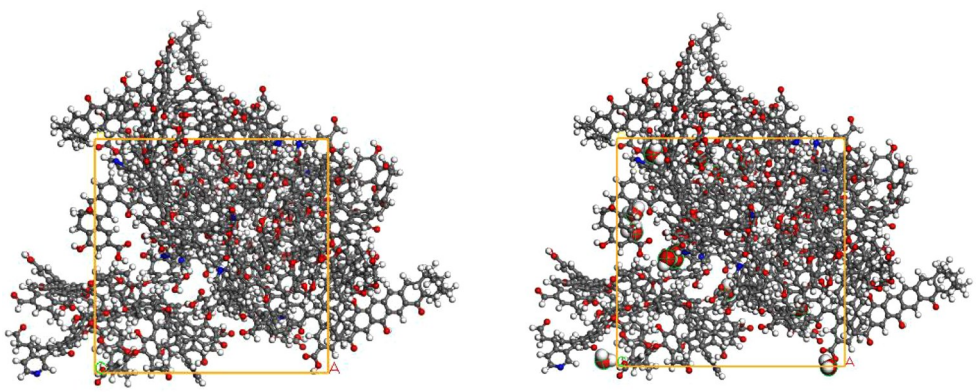
图 1 煤分子结构模型

Fig.1 Coal molecular structure model

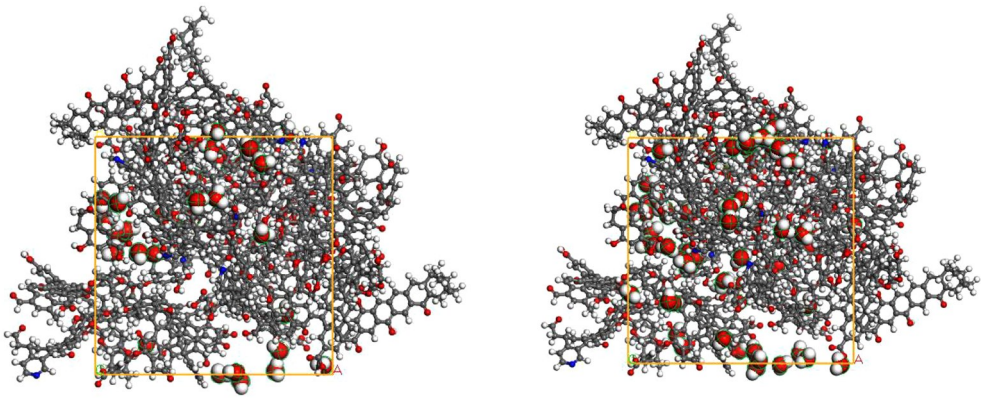
1.2 构建不同含水率煤结构模型

在已构建的煤分子模型基础上,为进一步分析不同含水率条件对气体在煤分子结构模型中吸附与扩散行为的影响。本研究在 Materials Studio 2020 软件的 Sorption 模块中开展了不同含水率煤分子结构模型的构建。通过 Sorption 模块的固定分子功能将不同数量的水分子加载至模拟体系中,使其分布于煤分子结构模型的内部,模拟实际赋存条件下含水分子的状态。通过调控水分子的数目,分别构建了对应不同含水率的煤分子结构模型,为后续在不同含水率条件下开展气体吸附和扩散特性的分析提供了基础模拟环境。

具体设置为:在煤分子结构模型中分别引入 0,15,35,70 个水分子,以此构建含水率为 0%、1.41%、3.28%、6.55%的多种含水分子的模型。4 种含水率条件下煤分子结构模型如图 2 所示。



(a) 含水率为 0% (b) 含水率为 1.41%



(c)含水率为 3.28%　　(d)含水率为 6.55%

图 2　不同含水率条件下的煤分子结构模型

Fig.2　Coal molecular structure model under different moisture content conditions

1.3　模拟方案

本研究采用 GCMC 与 MD 方法,模拟 CH_4 和 CO_2 在煤分子结构模型中的吸附及扩散行为。基于 Materials Studio 2020 软件开展相关模拟,具体模拟方案如下。

(1) 吸附行为模拟方案。

使用 Materials Studio 2020 软件中的 Sorption 模块,基于 GCMC 算法开展气体吸附特性的模拟研究。其中,模拟任务项选择为恒定压力,模拟加载阶段的平衡步数为 1×10^6,总模拟步数为 1×10^7,模拟方法为梅特罗波利斯算法,设置精度为良好,所选力场为 COMPASS,电荷分配模式采用力场分配电荷,电荷收敛精度设定为 5.0×10^{-4},采用埃瓦尔德方法计算库仑力,基于原子方法计算范德华力和氢键相互作用,截断半径设为 18.5 Å。为了获得不同条件下 CH_4 与 CO_2 的吸附等温线和 Langmuir 拟合参数,设置模拟压力范围为 0～10 MPa。其中,为考察温度对气体吸附的影响,设置温度为 293.15 K、303.15 K 和 313.15 K,煤分子结构模型含水率为 1.41%;为考察含水率影响,在恒温 293.15 K 条件下,通过设定含水率为 0%、1.41%、3.28% 和 6.55%,分析水分子对气体吸附行为的影响。

(2) 扩散行为模拟方案。

采用 Materials Studio 2020 中的 Forcite 模块来进行分子动力学模拟,需要选择动力学任务项,以探讨 CH_4、CO_2 在煤分子结构模型中的扩散行为。采用正则系综模拟体系,三维方向均施加周期性边界条件,以确保体系稳定性。所选力场为 COMPASS,温度控制采用安德森热浴方法,电荷类型设为力场分配电荷,模拟精度选择为良好,截断半径为 18.5 Å。分子动力学模拟设定为 100 ps 的完整周期,该周期被划分为两个相等的时间段:前 50 ps 用于确保系统达到热力学平衡状态,后 50 ps 则用于研究气体的扩散动力学特性,研究内容涵盖质量密度分布、均方位移(MSD)演化曲线及扩散系数等关键指标。为研究温度对气体扩散行为影响,设置温度为 293.15 K、303.15 K 和 313.15 K,煤分子结构模型含水率固定为 1.41%;为研究含水率的影响,在温度固定为 293.15 K 的条件下,构建了含水率为 0%、1.41%、3.28% 和 6.55% 的煤分子结构模型并开展模拟分析。

1.4　计算模型

为研究不同含水率对煤分子结构模型中气体吸附行为影响,通过公式(1)进行计算[23]。

$$W=\frac{M_w}{M_t} \tag{1}$$

式中:W 为煤分子结构模型的含水率,%;M_w 为水分子的摩尔质量,g/mol;M_t 为整体模型的摩尔质量,g/mol。

通过 GCMC 方法模拟,获得单位晶胞内吸附的分子数,即每个晶胞中吸附剂的分子个数,常用的单位为 mmol/g,其单位转换见公式(2)[24]:

$$V=\frac{N_{am}}{N_A\times M_s}\times10^3=\frac{Loadingmolecules}{M_{rcell}}\times10^3 \tag{2}$$

式中:V 为吸附量,mmol/g;N_{am} 与 *Loadingmolecules* 为每个晶胞内吸附剂的分子数;N_A 为阿伏伽德罗常数,取 6.02×10^{23};M_s 为晶胞单元的质量,取 3.099×10^{-20} g;$N_A\times M_s$ 与 M_{rcell} 即为煤分子结构模型骨架的分子量。

为了量化气体吸附行为,本文采用广泛应用的 Langmuir 模型,该模型适合表征 CH_4 和 CO_2 在煤体表面的吸附规律。Langmuir 模型的公式见式(3)[25]:

$$V=\frac{abp}{1+bp} \tag{3}$$

式中:a 为饱和吸附量,mmol/g;b 为吸附平衡参数,MPa^{-1};p 为体系的平衡压力,MPa。

基于 Einstein 扩散理论框架,扩散系数 D_s 的数值求解可转化为对均方位移曲线的数学解析过程。该理论揭示了粒子扩散行为与 MSD 统计量之间存在的定量关系,为扩散系数的计算提供了理论依据,其数学表达式如下[26]:

$$D_s=\frac{1}{6N}\lim_{t\to\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\sum_{i=1}^{N}\vec{r}_i(t)-\vec{r}_i(0)\rangle^2 \tag{4}$$

$$D_s=\frac{k}{6} \tag{5}$$

$$MSD(\Delta t)=\langle\Delta\vec{r}_i(\Delta t)^2\rangle=\langle(\vec{r}_i(\Delta t)-\vec{r}_i(0)^2)\rangle \tag{6}$$

$$\lim_{\Delta t\to\infty}MSD(\Delta t)=6D_s\Delta t \tag{7}$$

式中:D_s 为扩散系数,m^2/s;t 为模拟时间,ps;N 为吸附质分子的个数;k 为线性拟合的斜率;$\vec{r}_i(\Delta t)-\vec{r}_i(0)$ 为第 i 个分子在 Δt 内的向量;$\vec{r}_i(\Delta t)$ 为第 i 个分子在 Δt 内的位移矢量;$MSD(\Delta t)$ 为均方位移;$\langle\cdot\rangle$ 表示进行统计平均。

2 结果与讨论

2.1 吸附分析

2.1.1 温度、压力对 CH_4、CO_2 吸附等温曲线的影响

为进一步分析 CH_4、CO_2 在不同温度条件下的吸附特性,利用公式(2)与公式(3)对模拟数据进行拟合,得到不同温度条件下单组分 CH_4、CO_2 的吸附等温曲线,如图 3 所示。

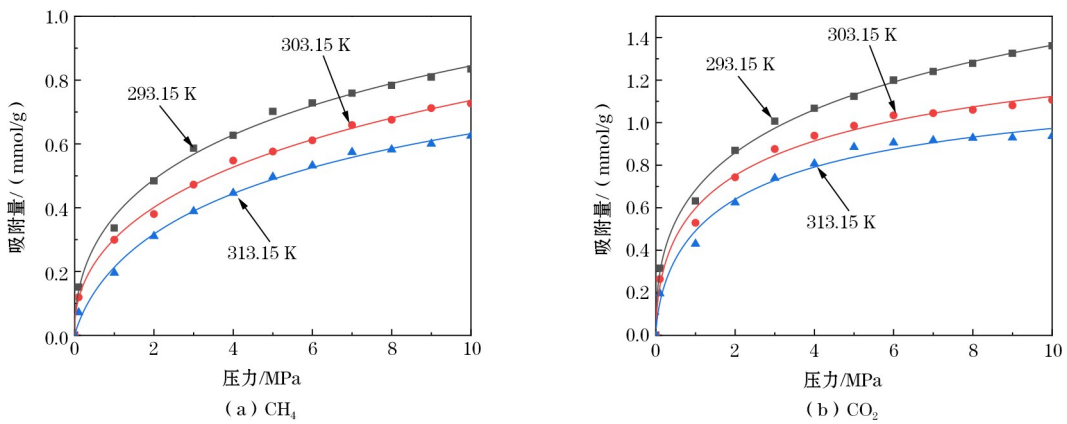


图 3 不同温度条件下单组分 CH_4、CO_2 的吸附等温曲线

Fig.3 Adsorption isotherm curves of single-component CH_4 and CO_2 under different temperature conditions

从图 3 可以看出,温度升高导致 CH_4 和 CO_2 的吸附量均有所下降。这主要源于温度提升削弱了煤分子结构模型对气体分子的吸附作用,使其更容易摆脱吸附势垒,促进气体分子由吸附态向自由态转变,表明温度升高对两种气体的吸附起到明显的抑制作用。在相同温压条件下,CO_2 的吸附量始终高于 CH_4,在 293.15 K、10.0 MPa 条件下,CO_2 的吸附量为 1.38 mmol/g,而 CH_4 的吸附量仅为 0.843 mmol/g。这表明 CO_2 与煤分子间的相互作用力更强,这是因为 CO_2 具备较强极性,能够与煤分子结构模型中的极性官能团形成稳定的吸附结构。同时,CO_2 分子更容易在孔壁表面形成致密吸附层,进一步提升其在煤分子结构模型中的稳定性。此外,低温环境有利于两种气体的吸附,升温则会显著增强气体的解吸倾向,尤其在 313.15 K 下表现突出。该研究结果与吴迪等[27]、孙致学等[28]所得模拟研究结果一致,进一步佐证了温度因素在煤层气吸附与解吸中的关键作用,有助于提升 CH_4 的脱附效率与采收率。从工程角度来看,尽管升温会在一定程度上降低 CO_2 的封存效率,但会显著提升 CH_4 从煤结构模型中脱附的能力。因此,在实际煤层气开采过程中,合理提升温度,不仅有助于提高 CH_4 的解吸速率,也可以优化 CH_4 在孔隙结构中的分布状态,从而提升其解吸效率与采收率。

2.1.2 温度对 CH_4、CO_2 Langmuir 拟合参数的影响

通过公式(3)的 Langmuir 吸附模型对模拟数据进行拟合,获得了不同温度条件下的气体分子拟合参数 a 和 b,见表 1。Langmuir 拟合参数的拟合相关系数 R^2 均为 0.99 以上,说明 Langmuir 模型能够较好地描述 CH_4、CO_2 在煤分子结构模型中的吸附行为,且拟合效果良好。

表 1 不同温度条件下单组分 CH_4、CO_2 的 Langmuir 拟合参数

Table 1 Langmuir fitting parameters of single-component CH_4 and CO_2 under different temperature conditions

温度/K	a/(mmol/g)		b/MPa^{-1}		R^2	
	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2
293.15	0.843	1.371	4.702	7.865	0.99	0.99
303.15	0.760	1.130	2.740	4.231	0.99	0.99
313.15	0.692	0.950	1.333	2.043	0.99	0.99

由表 1 可知,Langmuir 常数 a 和 b 均随着温度的升高而减小,气体分子的热运动增强,这是因为温度升高削弱了气体分子与煤分子表面之间的相互作用力,尤其是在以范德华力和较弱极性作用为主导的煤分子与气体分子上,气体分子难以在煤分子表面形成稳定的吸附状态。压力升高会导致 CH_4 和 CO_2 的吸附量持续增加,但增长速率趋缓,最终呈现饱和状态。分析认为,在初始压力升高阶段,大量空闲吸附位点被快速占据,这与 Langmuir 吸附理论相一致[10]。尤其在高压条件下,两种气体的吸附行为趋于稳定,且压力对吸附量的影响在高压条件下逐渐减弱,过高压力对提升吸附效果已不明显。此外,CO_2 的 Langmuir 常数 a 和 b 均显著高于 CH_4,进一步说明 CO_2 在煤分子结构中的吸附能力更强。这主要归因于 CO_2 较强的极性及其与煤分子结构之间更强的相互作用力,可与煤分子中含氧基团发生较强结合作用;而 CH_4 为非极性分子,仅依靠范德华力与煤分子产生相互作用。同时,CO_2 分子具有较小的动力学直径,更容易进入煤结构内部狭窄微孔,进而形成多层吸附或堆积吸附,强化吸附效果。

2.1.3 含水率、压力对 CH_4、CO_2 吸附等温曲线的影响

通过使用 Langmuir 模型,绘制出不同含水率条件下单组分 CH_4 与 CO_2 的吸附等温曲线,如图 4 所示。

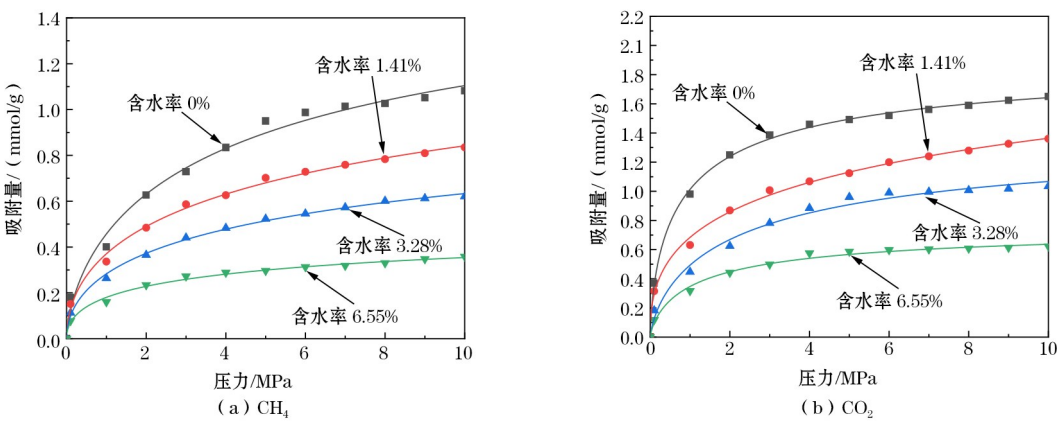


图 4 不同含水率条件下单组分 CH_4、CO_2 的吸附等温曲线

Fig.4 Adsorption isotherm curves of single-component CH_4 and CO_2 under different moisture content conditions

由图 4 可知,随着含水率升高,CH_4 和 CO_2 的吸附能力均明显减弱。在相同含水率条件下,CO_2 的吸附量始终高于 CH_4,表明 CO_2 在煤分子结构模型中表现出更强的吸附亲和性。当含水率升至 3.28%以上时,两种气体吸附量大幅度下降,表明较高的含水率对气体吸附行为具有明显抑制作用,该结果与韩金轩[29]的研究结果保持一致,即水分子在吸附过程中具有双向影响,一方面,水分子通过物理屏蔽效应占据煤分子结构表明孔隙,显著压缩了气体分子可吸附的有效空间;另一方面,水分子通过与煤分子表面形成氢键或发生极性相互作用,优先占据高能吸附位点,阻碍了 CO_2 等极性分子的吸附结合,导致极性气体形成稳定吸附的能力被削弱。此外,水分子在煤孔隙中的聚集还影响了孔隙连通性与吸附点分布,间接干扰了气体分子的扩散路径与吸附动态。吸附等温线数据显示,当含水率为 0%时,随着压力的升高,气体吸附量持续上升,并在高压阶段接近饱和。当含水率为 6.55%时,气体总吸附量整体降低,饱和点提前出现,表明在水分子占据主导地位的煤孔隙中,气体的吸附过程受限更强,达到吸附饱和所需的压力更小。综上所述,水分子的存在会导致煤分子结构对 CH_4 和 CO_2 气体的吸附量显著下降,尤其是在高含水率条件下,气-水-煤三相界面相互作用主导了吸附行为,进一步限制了气体吸附。

2.1.4 含水率对 CH_4、CO_2 Langmuir 拟合参数的影响

不同含水率条件下单组分 CH_4、CO_2 的

Langmuir 拟合参数见表 2。Langmuir 参数的拟合相关系数 R^2 为 0.99,说明 Langmuir 模型能够较好地描述 CH_4、CO_2 在煤分子结构模型中的吸附行为,且拟合效果良好。

表 2 不同含水率条件下单组分 CH_4、CO_2 的 Langmuir 拟合参数

Table 2 Langmuir fitting parameters of single-component CH_4 and CO_2 under different moisture content conditions

含水率/%	a/(mmol/g)		b/MPa^{-1}		R^2	
	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2
0.00	1.082	1.649	5.213	8.764	0.99	0.99
1.41	0.843	1.370	4.702	7.865	0.99	0.99
3.28	0.621	1.034	3.125	5.127	0.99	0.99
6.55	0.358	0.623	2.084	3.249	0.99	0.99

由表 2 可知,随着含水率升高,Langmuir 模型中表征吸附容量与吸附强度的 Langmuir 参数 a 和 b 均明显下降,说明水分子具有抑制煤分子结构模型吸附 CH_4 与 CO_2 的能力。在低含水率条件下,煤分子表面及孔隙结构中存在大量未被占据的高能吸附位点,气体分子通过范德华力及静电引力,在煤分子表面实现有效吸附。而在高含水率条件下,水分子的极性特征与较小体积使其能优先与煤分子中含氧极性基团发生氢键作用,形成稳定的水膜结构,从而阻碍气体分子的有效吸附[23-30]。尤其是对极性较强的 CO_2,其 a 值下降幅度大于 CH_4,表明其吸附行为更易受到水分子的影响。结合图 4,在 0.1~2.0 MPa 的压力范围内,CH_4 与 CO_2 的吸附量增长速度较快,此阶段煤分子结构模型中的高能吸附位点尚未饱和,气体分子易于被煤分子快速捕获。当压力超过 2.0 MPa 后,气体吸附量增速趋缓,整体过程逐步趋向饱和状态。这是由于高压下煤分子结构模型内的高能吸附位点已基本被占据,剩余可吸附位点多为低能位点,也可能已出现多层吸附现象。此外,水分子通过与气体分子产生竞争吸附,显著减少了气体的可用吸附位点,从而导致气体吸附总量下降。尽管含水率的升高在整体上削弱了 CH_4 和 CO_2 的吸附能力,但并未改变其吸附量随压力增加而增大的基本趋势,即气体吸附量在低压时迅速上升,而在高压条件下趋于稳定。

2.2 扩散分析

2.2.1 温度对 CH_4、CO_2 质量密度分布的影响

基于第 2.1.1 小节的模拟结果,通过分子动力学模拟,选择 Forcite 模块中的浓度分布剖面图任务项的质量密度,沿(100)晶面方向对晶胞进行截面分析。以此对气体质量密度分布进行定量分析,得到不同温度条件下单组分 CH_4、CO_2 的质量密度分布,如图 5 所示。

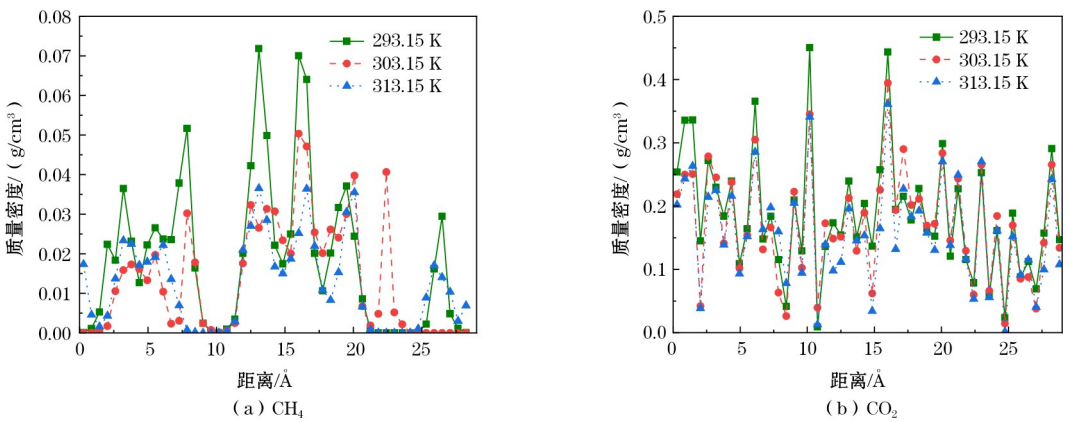


图 5 不同温度条件下单组分 CH_4、CO_2 的质量密度分布

Fig.5 Mass density distribution of single-component CH_4 and CO_2 under different temperature conditions

由图 5 可知,随着温度的升高,CH_4 和 CO_2 的质量密度均呈减少趋势。从质量密度分布来看,CO_2 在煤分子晶胞内的分布较为均匀。这是因为温度升高促进了气体分子的解吸过程,使气体更容易脱附进入气相空间。该现象符合吸附热力学中温度对吸附平衡影响的基本规律[13]。从空间分布特征来看,CO_2 在不同空间位置的分布较为均衡,但随着温度的升高,其整体质量密度下降幅度较大,表明其扩散能力较强,难以在局部区域富集。而 CH_4 则表现出明显的集中分布特征,主要分布在局部特定吸附位点附近,这类吸附区域在低温条件下有利于形成稳定的分子结构,但当温度升高时,CH_4 分子的动能增强,易从原有吸附位点脱附[31]。这是因为 CH_4 在煤分子结构模型中的扩散路径受限,未能像 CO_2 一样实现均匀

扩散,导致原本高密度区域的气体浓度下降而呈现局部稀疏。例如,在温度为 293.15 K 条件下,两种气体的吸附能力增强,质量密度高值区通常紧贴煤分子结构表面,并能向外延伸一定距离;而在温度为 313.15 K 条件下,气体吸附总量明显下降,表明气体分子更易脱附并扩散至外部空间。综上所述,温度升高显著增强了气体分子的动能,提高了气体分子的扩散速率,但同时削弱了其与煤分子之间的相互作用,从而降低了气体吸附稳定性。因此,温度变化不仅直接影响气体吸附行为,也间接影响了气体分子在煤分子结构模型中的扩散路径与分布特征。

2.2.2 温度对 CH_4、CO_2 扩散系数的影响

基于分子动力学模拟方法,进一步对气体分子的扩散行为进行了深入探讨。选择总时长为 50 ps,每间隔 1 ps 输出一次数据。并绘制不同温度条件下 CH_4、CO_2 的 MSD 线性回归曲线,如图 6 所示。结合公式(4),得到不同温度条件下单组分 CH_4、CO_2 的 MSD 拟合参数,见表 3。

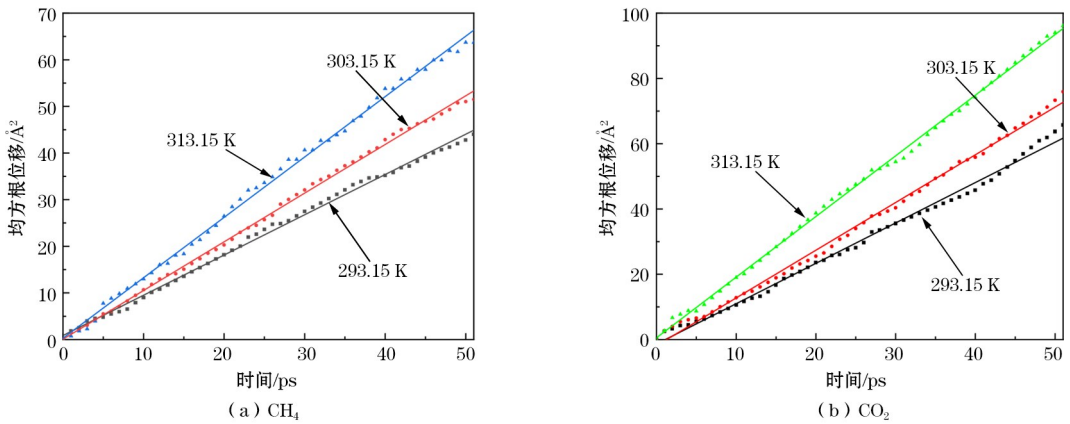


图 6 不同温度条件下单组分 CH_4、CO_2 的 MSD 线性回归曲线

Fig.6 MSD linear regression curves of single-component CH_4 and CO_2 under different temperature conditions

表 3 不同温度条件下单组分 CH_4、CO_2 的 MSD 线性回归曲线拟合参数

Table 3 MSD linear regression curve fitting parameters of single-component CH_4 and CO_2 under different temperature conditions

温度/K	$y=ax+b$		R^2		$D_s/(\times10^{-8}\ m^2/s)$	
	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2
293.15	$y=0.861x+0.316$	$y=1.241x-1.491$	0.99	0.99	0.143	0.206
303.15	$y=1.039x+0.822$	$y=1.462x+0.375$	0.99	0.99	0.173	0.244
313.15	$y=1.295x+0.934$	$y=1.796x+0.292$	0.99	0.99	0.216	0.297

从图 6 和表 3 可以看出,CH_4 与 CO_2 的 *MSD* 均随着模拟时间的延长而持续增长,表明两种气体在煤分子结构模型中均发生了有效的扩散过程[31]。两种气体的整体趋势呈非线性上升,说明扩散并非由单一机制驱动,而是受温度、孔隙结构及分子间作用力等多种因素耦合作用影响。温度是影响扩散行为的关键变量,对气体分子的迁移能力具有显著影响,随着温度升高,CH_4 与 CO_2 气体分子的运动速率加快,扩散系数呈升高趋势。当温度由 293.15 K 升至 303.15 K 时,CH_4 和 CO_2 的曲线斜率显著增大,表明扩散系数随温度上升而提高;高温条件下气体分子热运动明显增强,对扩散行为的促进作用更为显著。在 293.15 K 和 303.15 K 条件下,两种气体的 *MSD* 表现较为接近,当温度升高至 313.15 K 时,差异显著拉大,说明温度变化对不同气体扩散速率的提升效果存在差异,反映出两种气体热敏响应的不同。进一步分析发现,CO_2 在相同温度条件下的 *MSD* 值始终高于 CH_4,CO_2 的扩散性能,这种差异源于分子本身的物理化学性质。CO_2 分子极性更强、分布更均匀,且其尺寸和形态更适应煤孔隙结构,在复杂孔隙网络中具有更好的通过性[32]。此外,煤孔隙尺度分布的不均一性也使得气体扩散路径存在较大差异,进一步加剧了 CH_4 与 CO_2 扩散能力的差异。温度升高不仅增强了气体分子的动能,提升了其在孔隙中的迁移能力,还可能改变气体分子在煤分子结构模型中的扩散路径和速率,尤其是对于极性较强、结构对称的 CO_2 分子,其扩散响应更为敏感。因此,在煤层气开发过程中,合理控制温度参数可有效提升气体解吸与输运效率,能够为优化采气策略提供理论支持。

2.2.3 含水率对 CH_4、CO_2 质量密度分布的影响

基于 2.1.3 小节模拟结果,进行分子动力学模拟,选择 Forcite 模块中的浓度分布剖面图任务项的质量密度,沿(100)晶面方向对晶胞进行截面分析。以此对气体质量密度分布进行定量分析,得到不同含水率条件下单组分 CH_4、CO_2 质量密度分布,如图 7 所示。

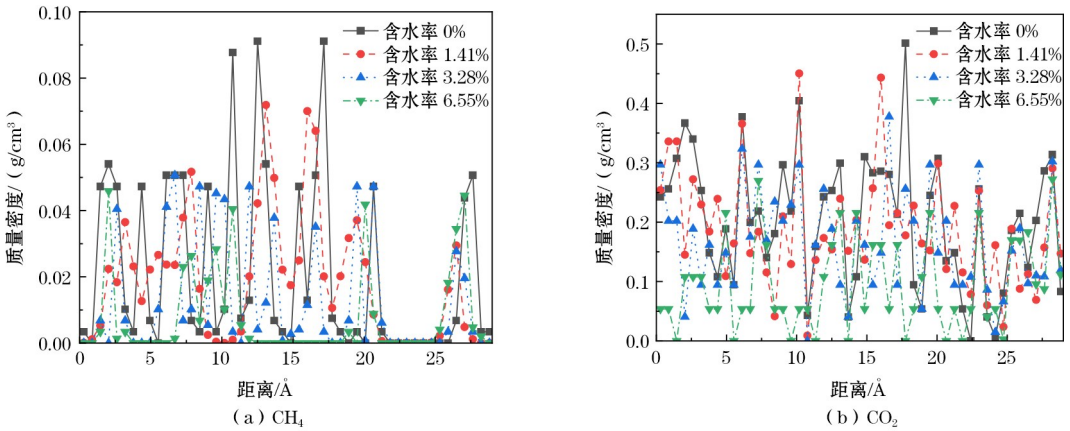


图 7 不同含水率条件下单组分 CH_4、CO_2 的质量密度分布

Fig.7 Mass density distribution of single-component CH_4 and CO_2 under different moisture content conditions

由图 7 可知,在含水率为 0%的条件下,CH_4 与 CO_2 在煤分子结构模型中的分布较为均匀,且两者在靠近煤分子结构模型孔壁区域呈现出较高的质量密度,表明该区域为主要吸附位点。随着含水率逐步升高,水分子优先占据了煤结构模型中部分高能吸附位点,原有的气体吸附空间被压缩,导致 CH_4 与 CO_2 在煤分子结构模型中的整体质量密度明显下降,同时使其在孔隙中的扩散路径受限[20]。这一吸附抑制效应主要归因于水分子具有较强的极性,特别是极性更强的 CO_2,易形成稳定的水-煤氢键结构,该结构占据了原本为气体分子提供的吸附微孔,从而显著降低了气体分子的有效吸附面积,这一现象与田力[31]的研究结果高度一致。在不同含水率条件下,CO_2 的质量密度始终高于 CH_4,表明 CO_2 在吸附竞争中具有更高的亲和力与吸附优势。当含水率为 6.55%时,CH_4 的平均质量密度较干燥状态下降约 65%,CO_2 下降幅度更大,约 72%,表明煤体含水率上升会持续降低其对气体的吸附性能。因此,水分子的存在不仅削弱了煤分子对气体分子的吸附能力,还通过占据煤孔隙中的有效吸附位点压缩了气体分子的自由扩散空间,从而显著影响其扩散行为。而在较高含水率条件下,水分子通过改变孔隙结构的连通性与气体吸附空间体积,进一步压缩气体的扩散空间,增加了分子之间的碰撞频率,使得气体扩散路径更加复杂,扩散效率明显下降。

2.2.4 含水率对 CH_4、CO_2 扩散系数的影响

通过对模拟所得数据的分析,绘制不同含水率条件下 CH_4、CO_2 的 *MSD* 随时间变化的线性回归曲线,如图 8 所示。结合公式(4),得到不同含水率条件下 CH_4、CO_2 的曲线拟合参数,见表 4。

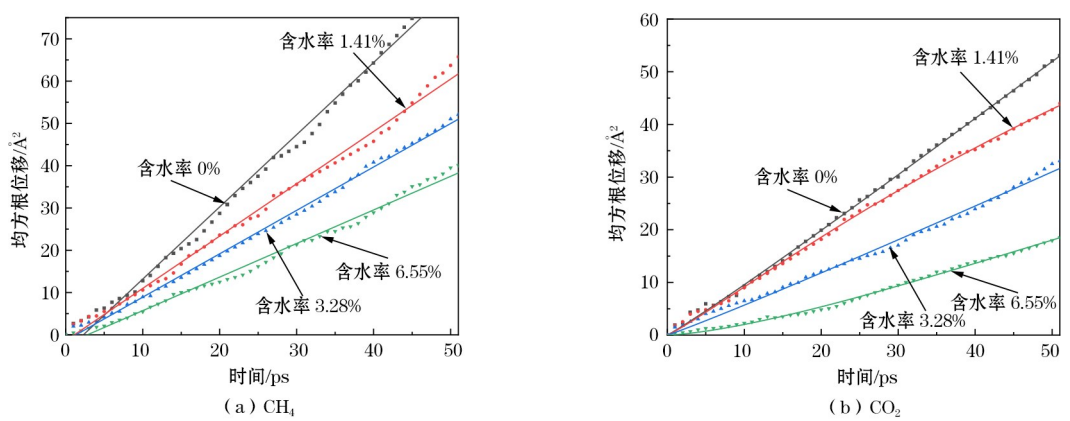


图 8 不同含水率条件下单组分 CH_4、CO_2 的 MSD 线性回归曲线

Fig.8 MSD linear regression curves of single-component CH_4 and CO_2 under different moisture content conditions

表 4 不同含水率条件下单组分 CH_4、CO_2 的 MSD 线性回归曲线拟合参数

Table 4 MSD linear regression curve fitting parameters of single-component CH_4 and CO_2 under different moisture content conditions

含水率/%	$y=ax+b$		R^2		$D_s/(\times10^{-8}\ m^2/s)$	
	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2
0.00	$y=1.044x+0.681$	$y=1.717x-4.277$	0.99	0.99	0.174	0.286
1.41	$y=0.861x+0.316$	$y=1.241x-1.491$	0.99	0.99	0.143	0.206
3.28	$y=0.614x+0.101$	$y=1.029x-1.467$	0.99	0.99	0.102	0.171
6.55	$y=0.508x+0.479$	$y=0.798x-2.402$	0.99	0.99	0.063	0.133

由图 8 和表 4 可知,随着含水率从 0%逐步升高至 6.55%,CH_4 的曲线斜率显著减缓,气体扩散能力下降幅度为 85%～90%。对应的扩散系数由 0.174×10^{-8} m^2/s 降至 0.063×10^{-8} m^2/s,这主要是由于 CH_4 分子为非极性气体,其扩散行为受自由孔隙体积影响。当水分子逐渐填充自由孔隙体积后,煤分子结构扩散通道受阻,使 CH_4 的扩散行为明显受限[30]。相较之下,CO_2 分子的曲线斜率下降略缓,下降幅度为 80%～85%。扩散系数由 0.286×10^{-8} m^2/s 降至 0.133×10^{-8} m^2/s。这是由于 CO_2 分子具有较强的极性,以及对煤分子结构模型高能吸附位点的亲和能力,CO_2 在一定程度上能够部分抵消水分子带来的扩散阻力,从而使 CO_2 在不同含水率条件下仍具备一定的迁移能力。此外,水分子的极性和亲水特性使其易与煤结构模型中含氧官能团发生氢键作用,优先占据原本由气体分子占据的高能吸附位点,从而阻碍气体分子的有效吸附与扩散[32]。此外,较高含水率条件下煤分子结构模型可能因吸水膨胀导致微孔闭合,使扩散路径进一步收缩,增加分子迁移过程中的阻力。综上所述,水分子对气体扩散的阻碍作用主要体现在两个方面:一方面是空间阻塞,即水分子填充孔道,缩减气体分子的可扩散空间;另一方面是竞争吸附,水分子通过氢键形成稳定吸附层,占据煤分子结构表面的吸附位点,限制气体在煤孔隙中的自由迁移。尤其对 CH_4 而言,其扩散高度依赖开放孔道,在较高含水率条件下易陷入迁移停滞。而 CO_2 则表现出更强的扩散能力,在煤层气体系中具有一定的竞争优势。

3 结论

本研究综合应用 GCMC 与 MD 模拟方法,对 CH_4 与 CO_2 在煤分子结构模型中的吸附与扩散行为进行模拟研究,分析了温度、压力和含水率对气体分子吸附及扩散行为的影响机制,并得出以下主要结论。

(1) 温度、压力及含水率共同调控煤体气体吸附特征,在 293.15～303.15 K 温度范围内,CO_2 吸附量与 Langmuir 模型参数 a、b 值始终高于 CH_4,吸附稳定性更强;压力升高可促进气体吸附,压力超过 6 MPa 后吸附逐渐饱和,吸附等温线符合 Langmuir 吸附规律,吸附容量受煤内部吸附位点限制;含水率升高会明显削弱气体吸附,水分子通过占据活性位点、堵塞孔隙空间降低气体吸附量,且对 CO_2 吸附的抑制作用更突出,含水率为 6.55%时,CH_4、CO_2 的平均质量密度较干燥状态分别下降 65%、72%。

(2) 温度升高可有效改善气体扩散迁移性能,温度上升能够增大气体分子动能,提升扩散活性,303.15 K 温度下两种气体扩散系数较 293.15 K 提升 30%以上;不同温度下 CO_2 均方位移始终大于 CH_4,说明 CO_2 在煤结构中迁移能力更强、分布更均匀;293.15 K 和 303.15 K 温度条件下 CH_4、CO_2 气体扩散特征差异较小,升至 313.15 K 时扩散性能差异显著增大,两种气体扩散作用的温度敏感响应特征存在明显区别。

(3) 高含水率会显著阻碍煤中气体扩散过程,水分充填煤体孔隙并与煤基质发生相互作用,压缩气体运移通道,进而抑制气体扩散运动;高含水率(6.55%)条件下,CH_4、CO_2 的扩散系数分别降至 0.063×10^{-8} m^2/s、1.33×10^{-8} m^2/s,对应降幅分别为 64%、53%,含水环境对煤系气体扩散具有强烈抑制效应。

参考文献(References):

[1] 桑树勋,刘世奇,韩思杰,等.中国煤炭甲烷管控与减排潜力[J].煤田地质与勘探,2023,51(1):159-175.
Sang Shuxun, Liu Shiqi, Han Sijie, et al. Coal methane control and its emission reduction potential in China[J]. Coal Geology & Exploration,2023,51(1):159-175.

[2] 黄晟,王静宇,郭沛,等.碳中和目标下能源结构优化的近期策略与远期展望[J].化工进展,2022,41(11):5695-5708.
Huang Sheng, Wang Jingyu, Guo Pei, et al. Short-term strategy and long-term prospect of energy structure optimization under carbon neutrality target[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(11): 5695-5708.

[3] 仲冰,韩颜如,张国生,等.新质生产力视域下我国新兴气体能源创新发展研究[J].中国工程科学,2024,26(4):72-83.
Zhong Bing, Han Yanru, Zhang Guosheng, et al. Innovative development of emerging gas energy in China from the perspective of new-quality productive forces[J]. Strategic Study of CAE,2024,26(4):72-83.

[4] Damen K, Faaij A, Van Bergen F, et al. Identification of early opportunities for CO_2 sequestration-worldwide screening for CO_2-EOR and CO_2-ECBM projects [J]. Energy,2005,30(10):1931-1952.

[5] 郭克星,闫光龙,张阿昱,等.CO_2捕集、利用与封存技术及CO_2管道研究现状与发展[J].天然气与石油,2023,41(1):28-40.
Guo Kexing, Yan Guanglong, Zhang Ayu, et al. Status quo and development of the research on CO_2 capture, utilization and storage technology and CO_2 pipeline[J]. Natural Gas and Oil,2023,41(1):28-40.

[6] 梁卫国,张倍宁,黎力,等.注能(以CO_2为例)改性驱替开采CH_4理论与实验研究[J].煤炭学报,2018,43(10):2839-2847.
Liang Weiguo, Zhang Beining, Li Li, et al. Theory and experimental study of CBM recovery driven by energy boosting[J]. Journal of China Coal Society,2018,43(10):2839-2847.

[7] Sun Xiaoxiao, Yao Yanbin, Liu Dameng. The behavior and efficiency of methane displaced by CO_2 in different coals and experimental conditions[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering,2021,93:104032.

[8] Krooss Bm, Van Bergen F, Gensterblum Y, et al. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated pennsylvanian coals[J]. International Journal of Coal Geology,2002,51:69-92.

[9] Day S, Sakurovs R, Weir S. Supercritical gas sorption on moist coals[J]. International Journal of Coal Geology,2008,74(3/4):203-214.

[10] 李树刚,李泽帆,刘鹏,等.煤对$N_2/CH_4/CO_2$混合气体竞争吸附特征与机理研究[J].中国矿业大学学报,2023,52(3):446-456.
Li Shugang, Li Zefan, Liu Peng, et al. Experimental study of competitive adsorption characteristics and mechanism of $N_2/CH_4/CO_2$ mixture on coal [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2023,52(3):446-456.

[11] 周西华,韩明旭,白刚,等.CO_2注气压力对瓦斯扩散系数影响规律实验研究[J].煤田地质与勘探,2021,49(1):81-86+99.
Zhou Xihua, Han Mingxu, Bai Gang, et al. Experimental study on the influence of CO_2 injection pressure on gas diffusion coefficient[J]. Coal Geology & Exploration,2021,49(1):81-86+99.

[12] 周军平,鲜学福,李晓红,等.CO_2/CH_4在狭缝型孔内竞争吸附的分子模拟[J].煤炭学报,2010,35(9):1512-1517.
Zhou Junping, Xian Xuefu, Li Xiaohong, et al. Molecular simulations of the competitive adsorption of carbon dioxide/methane in slit-shape pores[J]. Journal of China Coal Society,2010,35(9):1512-1517.

[13] 李子文,白岩松,蔚宏进,等.不同温度和含水率下CH_4和CO_2吸附热力学特性的分子模拟[J].煤矿安全,2022,53(10):112-119.
Li Ziwen, Bai Yansong, Wei Hongjin, et al. Molecular simulation of adsorption thermodynamic properties of CH_4 and CO_2 at different temperature and moisture content conditions[J]. Safety in Coal Mines,2022,53(10):112-119.

[14] 娄和壮,贾廷贵.惰性气氛对煤自燃过程的竞争吸附差异性研究[J].中国安全科学学报,2020,30(4):60-67.
Lou Hezhuang, Jia Tinggui. Competitive adsorption difference during coal spontaneous combustion process in noble gas atmosphere[J]. China Safety Science Journal,2020,30(4):60-67.

[15] Zhao Xiao, Jin Hui. Correlation for self-diffusion coefficients of H_2, CH_4, CO, O_2 and CO_2 in supercritical water from molecular dynamics simulation [J]. Applied Thermal Engineering,2020,171:114941.

[16] 辛鑫昕,撒占友,杨帅,等.晋城矿区3#煤X射线衍射分析及CH_4、CO_2吸附分子模拟对比研究[J].煤炭科学技术:1-9[2025-06-20]. https://link.cnki.net/urlid/11.2402.TD.20230913.0925.001.
Xin Xinxin, Sa Zhanyou, Yang Shuai, et al. X-ray diffraction analysis of 3# coal in Jincheng mining area and comparative study on molecular simulation of CH_4 and CO_2 adsorption[J]. Coal Science and Technology: 1-9[2025-06-20]. https://link.cnki.net/urlid/11.2402.TD.20230913.0925.001.

[17] Xu Chao, Wang Wenjing, Wang Kai, et al. Filling-Adsorption mechanism and diffusive transport characteristics of N_2/CO_2 in coal: experiment and molecular simulation[J]. Energy,2023,282:128428.

[18] 相建华,曾凡桂,梁虎珍,等.$CH_4/CO_2/H_2O$在煤分子结构中吸附的分子模拟[J].中国科学:地球科学,2014,44(7):1418-1428.
Xiang Jianhua, Zeng Fangui, Liang Huzhen, et al. Molecular simulation of the $CH_4/CO_2/H_2O$ adsorption onto the molecular structure of coal[J]. Scientia Sinica (Terrae),2014,44(7):1418-1428.

[19] Dang Yong, Zhao Lianming, Lu Xioqing, et al. Molecular simulation of CO_2/CH_4 adsorption in brown coal: effect of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing functional groups [J]. Applied Surface Science,2017,423:33-42.

[20] Jia Jinzhang, Xing Yinghuan, Li Bin, et al. Molecular simulations of multivariate competitive adsorption of CH_4, CO_2 and H_2O in gas-fat coal[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024,683:132917.

[21] Zhang Shuo, Zhang Xiaodong, Wang Zhiming, et al. Molecular simulation of CH_4 and CO_2 adsorption behavior in coal physicochemical structure model and its control mechanism[J]. Energy,2023,285:129474.

[22] 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 Wucaiwan coal in Eastern Junggar Coalfield based on quantum chemistry theory[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4504-4516.

[23] 刘兴,马金魁,许江涛.基于分子模拟方法的水分对软硬无烟煤吸附甲烷特性影响研究[J].煤矿安全,2022,53(8):20-27.
Liu Xing, Ma Jinkui, Xu Jiangtao. Effect of moisture on methane adsorption characteristics of soft and hard anthracite based on molecular simulation method[J]. Safety in Coal Mines,2022,53(8):20-27.

[24] 伦嘉云.煤体纳米孔隙结构气体吸附特性研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2020.
Lun Jiayun. Study on gas adsorption characteristics in coal nanopore[D]. Beijing: China University of Mining and Technology-Beijing,2020.

[25] 康宁宁.水对无烟煤吸附甲烷影响分子动力学模拟[D].焦作:河南理工大学,2021.
Kang Ningning. Molecular dynamics simulation of the effect ofwater on the adsorption of methane onanthracite coal[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University,2021.

[26] 郑学召,吴朔,文虎,等.不同温度压力下煤对 CO_2 吸附扩散规律研究[J].煤矿安全,2023,54(9):60-65.
Zheng Xuezhao, Wu Shuo, Wen Hu, et al. Study on CO_2 adsorption and diffusion law of coal under differ-ent temperatures and pressures[J]. Safety in Coal Mines,2023, 54(9):60-65.

[27] 吴迪,孙可明.不同温度条件下型煤吸附 CH_4/CO_2 混合气的实验研究[J].岩石力学与工程学报,2013,32(增刊 2):3291-3296.
Wu Di, Sun Keming. Experimental study for coal briquettes adsorption of CH_4/CO_2 mixture under different temperatures[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2013,32(Suppl.2):3291-3296.

[28] 孙致学,闵成,张婉露,等.CO_2/N_2 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 CO_2/N_2 binary gas on methane adsorp-tion in coal[J]. Coal Geology & Exploration,2022, 50(3):127-136.

[29] 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-diffusion in the aqueous coal[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University,2015.

[30] Yang Hongmin, Kang Ningning, Chen Xiangjun, et al. Exploring the inhibitory effect of H_2O on CO_2/CH_4 adsorption in coal:insights from experimental and simulation approaches[J]. Energy,2023,284:129317.

[31] 田力.CO_2、CH_4 在烟煤结构模型中吸附的分子模拟研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2014.
Tian Li. Molecular simulation study of the adsorption of methane and carbon dioxide in bituminous coal model[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China),2014.

[32] 许将,陈倩,李居云.$CH_4/H_2O/CO_2$ 在煤大分子中自扩散的分子模拟[J].煤矿安全,2024,55(9):85-93.
Xu Jiang, Chen Qian, Li Juyun. Molecular simulation of self-diffusion of CH_4, H_2O and CO_2 in coal macro-molecule[J]. Safety in Coal Mines,2024,55(9):85-93.