

中文引用格式:李林飞,陆卫东,黄戈,等. 不同注源气体对煤中 CH_4 吸附扩散行为的影响研究[J]. 中国安全科学学报, 2025, 35(2): 175-185.

英文引用格式:LI Linfei, LU Weidong, HUANG Ge, et al. Study on effect of different injection source gases on CH_4 adsorption diffusion behavior in coal[J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(2): 175-185.

不同注源气体对煤中 CH_4 吸附扩散行为的影响研究*

李林飞¹, 陆卫东^{**2,3}教授, 黄戈¹, 戴凤威¹副教授

(1 辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 葫芦岛 125105; 2 新疆工程学院 安全科学与工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830023; 3 新疆工程学院 新疆煤矿灾害智能防控与应急重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830023)

中图分类号: X936

文献标志码: A

DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2025.02.0919

基金项目: 国家自然科学基金资助(52204217); 新疆维吾尔自治区重点研发任务专项项目(2022B01034-3)。

【摘要】 为探究不同注源气体对煤中甲烷(CH_4)吸附扩散行为的影响, 采用巨正则蒙特卡罗(GCMC)与分子动力学(MD)方法, 选取不同比例热瓦斯发电尾气(注热、多组分)、常温二氧化碳(CO_2)(强吸附性、单组分)、常温氮气(N_2)(弱吸附性、单组分)等3种类型气体, 通过与 CH_4 混合, 注入煤体后分析吸附情况, 并依据其结果, 以固定 CH_4 数量为基础, 注入上述3种气体, 分析其扩散行为变化。结果表明: 随着注源气体积占比升高, 注入 CO_2 条件下 CH_4 吸附量降低幅度逐渐大于热发电尾气条件, 并表现出优于热发电尾气的抑制性能; 而注入 N_2 后, CH_4 吸附量虽有所降低, 但始终远大于前两者。在扩散方面, 随着注源气体积占比升高, 扩散系数呈先升高后降低趋势, 且系数始终大于未注气前, 注源气体以促进 CH_4 扩散为主; 注入 N_2 条件下 CH_4 扩散系数最高且降低幅度最小, 促进作用最为明显; 而注 CO_2 条件下 CH_4 扩散系数降低幅度最大, 促进作用最弱; 因此, 选取热瓦斯发电尾气进行 CH_4 驱替性价比更佳。

【关键词】 甲烷(CH_4); 注源气体; 吸附扩散行为; 扩散系数; 热瓦斯发电尾气

Study on effect of different injection source gases on CH_4 adsorption diffusion behavior in coal

LI Linfei¹, LU Weidong^{2,3}, HUANG Ge¹, DAI Fengwei¹

(1 College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Huludao Liaoning 125105, China; 2 School of Safety Science and Engineering, Xinjiang Institute of Technology, Wulumuqi Xinjiang 830023, China; 3 Xinjiang Key Laboratory of Coal Mine Disaster Intelligent Prevention and Emergency Response, Xinjiang Institute of Engineering, Wulumuqi Xinjiang 830023, China)

Abstract: To investigate the impact of different injection source gases on the adsorption and diffusion behavior of methane (CH_4) in coal, three types of gases were selected: hot gas power generation exhaust

* 文章编号: 1003-3033(2025)02-0175-11; 收稿日期: 2024-09-23; 修稿日期: 2024-11-25

** 通信作者: 陆卫东(1970—), 男, 江苏启东人, 博士, 教授, 主要从事煤矿安全方面的研究。E-mail: luweidong1990@126.com。

(heat injection, multi-component), carbon dioxide (CO_2) at room temperature (strong adsorption, single component), and nitrogen (N_2) at room temperature (weak adsorption, single component). Using giant canonical Monte Carlo (GCMM) and molecular dynamics (MD) methods, these gases were mixed with CH_4 and injected into coal to analyze the adsorption conditions. Based on a fixed amount of CH_4 , the changes in diffusion behavior were analyzed after injecting each of the three gases. The results show that with the increase of gas injection ratio, the reduction of CH_4 adsorption capacity under CO_2 injection condition is gradually greater than that under thermal power generation tail gas condition, showing better inhibition performance than thermal power generation tail gas. In contrast, although the adsorption capacity of CH_4 decreases after N_2 injection, it is always greater than the previous two. In terms of diffusion, with the increase of gas injection ratio, the diffusion coefficient increases first and then decreases, and the coefficient is always larger than before gas injection, and the displacement gas mainly promotes CH_4 diffusion. Under N_2 injection, the diffusion coefficient of CH_4 is the highest and the decrease is the smallest, and the promoting effect is the most obvious. Under the condition of CO_2 injection, the diffusion coefficient of CH_4 decreases the most and the promoting effect is the weakest. Therefore, the selection of hot tail gas from gas-fired power generation for CH_4 displacement is more cost-effective.

Keywords: CH_4 ; injection source gas; adsorption and diffusion behavior; diffusion coefficient; hot tail gas from gas-fired power generation

0 引言

煤层气是一种经济、绿色的非常规天然气,但因其开采难度较大,如何高效安全地开采已成为学者们研究的重点,特别是在煤层气资源储量丰富的中国^[1],更有着迫切需求。尽管储量巨大,但由于我国煤层气储存条件复杂,特别是煤体具有强度低、透气性差等特点,开采往往达不到预期要求。为改善并尽可能解决此问题,常采用注气驱替法,利用气体在吸附与扩散上的差异,通过注入一种或多种气体驱离替换煤层气^[2],达到增产效果。

目前针对注气驱替的研究,国内外学者主要集中于特定气体的研究,且对于纯气体研究较为深入。JESSEN^[3]和 HAN Fengshuang^[4]等对注入二氧化碳(CO_2)、氮气(N_2)与二者混合气体的煤层进行吸附对比试验,并用数值模拟方法验证其结果的正确性; ZHOU Fengde^[5], WANG Ligu^[6]等试验研究和数值模拟了煤层注 N_2 、注 CO_2 ,证实注 CO_2 会使渗透率降低,突破时间比 N_2 长,注 N_2 渗透率稍有升高,甲烷(CH_4)回收率低于注 CO_2 。姜延航^[7]、白刚^[8]等通过自主研发的 CO_2 驱替 CH_4 试验系统,测试了各影响因素下的 CH_4 产出量,结果表明: CH_4 产出率同温度和压力呈正相关,同含水率呈负相关。随着计算机技术的成熟,分子模拟被应用于吸附方面,可在分子水平上研究吸附剂与吸附物之间的微观吸附机制^[9-10]; BAI Yang 等^[11]通过构建含吸附 CH_4 的

最低能量煤模型,结合分子动力学(Molecular Dynamics, MD)研究了不同温度下注入 N_2 和 CO_2 后 CH_4 的解吸行为。JIA Jinzhang^[12], SONG Yu^[13]等基于密度泛函理论和巨正则蒙特卡罗(Giant Canonical Monte Carlo, GCMC)理论,通过比较不同官能团对气体的吸附差异,揭示不同官能团对 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ 吸附性能的影响机制。

相较于单组分气体,多组分气体研究对象多采用 N_2 和 CO_2 的混合气,例如: DURUCAN 等^[14]采用数值模拟方法,比较不同 CO_2/N_2 注入比例下的 CH_4 采收率,得到注入气流中 N_2 组分的存在能够提高 CH_4 采收率的结论。SHI Jiquan 等^[15]模拟验证了注入 CO_2/N_2 后,储层 CH_4 产率增加。SYED 等^[16]以 87% $\text{N}_2/13\% \text{CO}_2$ 代表烟气,通过试验研究不同等级煤的孔隙结构对单组分气体与尾气吸附诱导基质膨胀的影响。ZHOU Lijun 等^[17]通过改进热固流耦合模型,找出对 CH_4 抽采速率影响最大的因素为初始渗透率,其次为注入压力。XING Wanli 等^[18]在 293.15~353.15 K 和 7 MPa 条件下,通过体积法获得了 CO_2 、 CH_4 和 N_2 混合气在无烟煤上的吸附数据,分析了温度、压力和气体组分对各气体吸附量的影响。WU Siyuan 等^[19]采用 GCMC 模拟烟气与 CH_4 多元气体之间的竞争吸附行为。TAO Tong 等^[20]通过构建页岩夹缝模型,从分子角度分析烟气对 CH_4 吸附扩散行为的影响,结果表明:孔隙大小与地质条件对页岩气驱替与烟气隔离影响明显,烟

气 N₂/CO₂ 比值对 CH₄ 驱替的影响较小。GAO Dameng 等^[21]模拟了烟气与 CH₄ 在褐煤的吸附扩散行为,并考虑了水分的影响。

综上,已有不少学者研究了不同气体氛围下煤内 CH₄ 吸附扩散行为,其中不乏采用试验与模拟手段,但重心始终偏向宏观整体的特性研究,较少关注微观层面,特别是在微孔方面,缺乏不同气体对 CH₄ 吸附扩散行为变化的影响原因探究,因此,笔者通过分子模拟方式,在研究气体吸附性质的基础上,建立含 CH₄ 的煤分子模型,研究热瓦斯发电尾气(注热、多组分),常温 CO₂(强吸附性、单组分),常温 N₂(弱吸附性、单组分)3 种不同气体对 CH₄ 在微孔中扩散行为的影响,为注气驱替研究提供理论指导。

1 煤中 CH₄ 吸附扩散分子模拟计算

1.1 煤分子模型建立

煤是一种多孔材料,由各种高分子量分子交联组成。文中所采用的煤模型为怀泽(Wiser)化学结构模型(C₁₉₁H₁₆₉N₃O₂₁S₃)^[22],如图1所示。模型中各元素的质量分数为:C为78.1%,O为11.4%,H为5.8%,S为3.3%,N为1.4,实测数据接近^[23]。

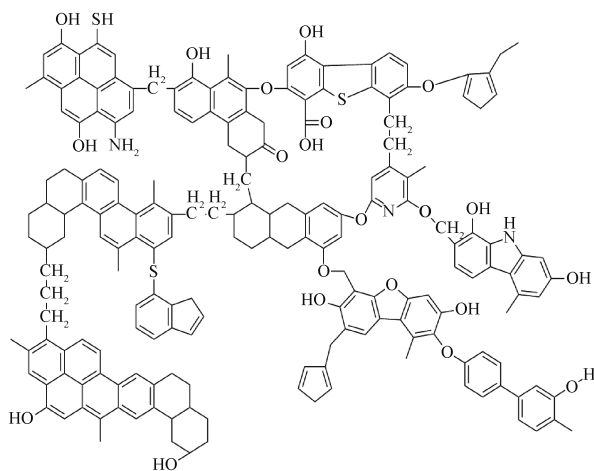


图1 Wiser 煤分子结构

Fig. 1 Molecular structure of Wiser coal

通过材料工作室的 MD 模块优化煤分子的结构。首先通过几何优化算法优化局部结构。为获得煤分子的全局最小稳定能量,在 298~798 K 范围内模拟多次退火,退火过程中系综选择为正则系综(Number of particles, Volume, Temperature, NVT),最后,将 10 个煤分子组合成一个具有周期边界的单胞。为了获得合理的煤分子细胞单元密度,几何优化晶胞,退火处理后,采用等温-等压系综(Number

of particles, Pressure, Temperature, NPT)(温度 $T = 298$ K, 压力 $p = 100$ kPa)进行 1 000 ps 的 MD 模拟,最终确定密度为 1.2023 g/cm³,该值于烟煤的实际密度($1.2 \sim 1.4$ g/cm³)范围内^[2],晶格参数为 $3.43659 \times 3.43659 \times 3.43659$ nm,如图 2 所示。

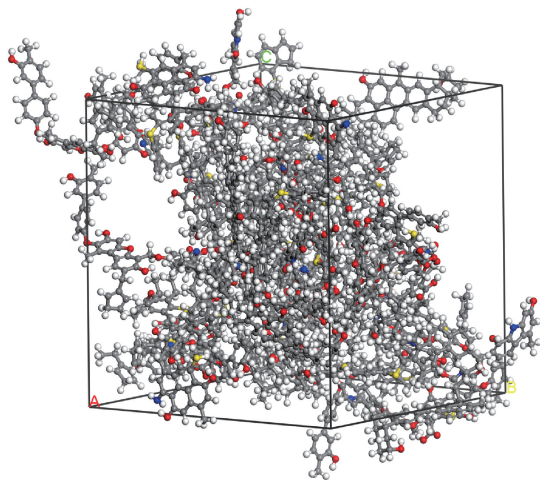


图2 煤大分子结构模型

Fig. 2 Macromolecular structure model of coal

模拟过程的气体压力由逸度控制,逸度与压力的关系如图 3 所示,由彭-罗宾森(Peng-Robinson, PR)方程计算得到^[24]:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = (Z - 1) -$$

$$\ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \quad (1)$$

$$B = 0.07780 \frac{pT_c}{p_c T} \quad (2)$$

$$A = 0.45724 \frac{pT_c^2}{p_c T^2} \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (3)$$

式中: f 为逸度,kPa; Z 为压缩系数; A 和 B 为与气体分子间相互作用有关的系数; T_c 为临界温度,K; p_c 为临界压力,MPa; ω 为偏心因子。

1.2 模拟方案与参数设定

参与吸附的气体有瓦斯发电尾气(83.97% N₂, 6.55% CO₂, 9.41% O₂, 0.04% CO, 0.02% NO, 0.01% NO₂)、纯 CO₂、纯 N₂ 以及 CH₄。采用 Materials Studio 软件中吸附模块,在 GCMC 的基础上进行计算。将 3 种注源气体,通过与 CH₄ 混合,注入煤体,并以单组分 CH₄ 为基准,观察各气体影响下 CH₄ 吸附变化。在此过程中压力设置为 0.1 MPa,注入比

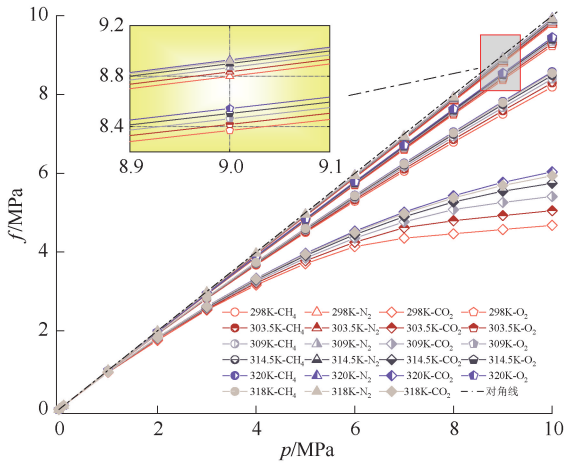


图3 逸度与压力关系

Fig. 3 Fugacity and pressure relationship

温度,因而温度设置以尾气自身温度为上限,常温为下限(注入CO₂,N₂时气体环境温度始终保持在298 K),即298~320 K,为表现升温过程,将其分割成多个区间进行,通过计算以5.5 K作为升温加载梯度分为4个区间较为合理。在此过程前,为确保模型建立的可靠性,需验证模拟的可靠性,将绝对吸附量通过式(4)转换为试验所用的过剩吸附量,结果(图4)与OTTIGER等^[25]的试验模拟结果趋势与数量级基本一致,模型可靠。

$$Q_e = Q_a - V_F / (\rho_c V_T) \times 0.001 \times \rho_g / m_g \quad (4)$$

式中:Q_e为过剩吸附量,mmol/g;Q_a为绝对吸附量,mmol/g;V_F为自由孔体积,Å³;V_T为总体积,Å³;ρ_c为煤分子密度,g/cm³;ρ_g为不同温度下压力所对应的气体密度,g/cm³;m_g为气体的相对分子质量,g/mol。

例见表1,由于所研究的热瓦斯发电尾气自身携带

表1 气体注入比例参数

Table 1 Gas injection ratio parameters

p/kPa	注源气体体积分数 ω/%	p/kPa							
		尾气组分					单组分		
		CO ₂	O ₂	NO ₂	NO	CO	N ₂	CO ₂	N ₂
90	10	0.655	0.941	0.001	0.002	0.004	8.397	10	10
80	20	1.31	1.882	0.002	0.004	0.008	16.794	20	20
70	30	1.965	2.823	0.003	0.006	0.012	25.191	30	30
60	40	2.62	3.764	0.004	0.008	0.016	33.588	40	40
50	50	3.275	4.705	0.005	0.01	0.020	41.985	50	50
40	60	3.93	5.646	0.006	0.012	0.024	50.382	60	60
30	70	4.585	6.587	0.007	0.014	0.028	58.779	70	70
20	80	5.25	7.528	0.008	0.016	0.032	67.176	80	80
10	90	5.895	8.469	0.009	0.018	0.036	75.573	90	90

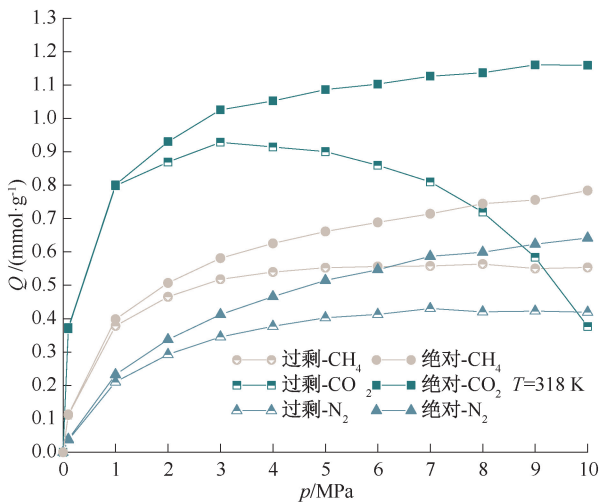


图4 318 K下CH₄,CO₂,N₂的绝对与过剩吸附量

Fig. 4 Excess adsorption of CH₄, CO₂, N₂ at 318 K

依据吸附情况,以固定CH₄数量为基础,通过注入上述3种气体构建扩散模型,分析扩散特性。本着固定尽可能多的CH₄原则,选取文中吸附占比最大的0.09 MPa单组分CH₄模型为基础(图5),并为了保证各气体分子均参与,根据尾气吸附的最大分子数(注入CO₂,N₂分子数参考尾气分子数)通过搜索吸附位点,将气体分子加载到模型,分子数见表2。CO₂,N₂分子数参考尾气分子数,即使体系内气体分子数保持一致,又使2种气体的特点得以体现,便于观察。

构型完成后,在Forcite模块中选择时间步长为1 fs,能量偏差为209 292.6 kJ/mol的MD分析,温度环境设置同上。控温方式选择Nose,控压方式选择Berendsen,系综方面首先进行NPT(1 ns)MD模拟,

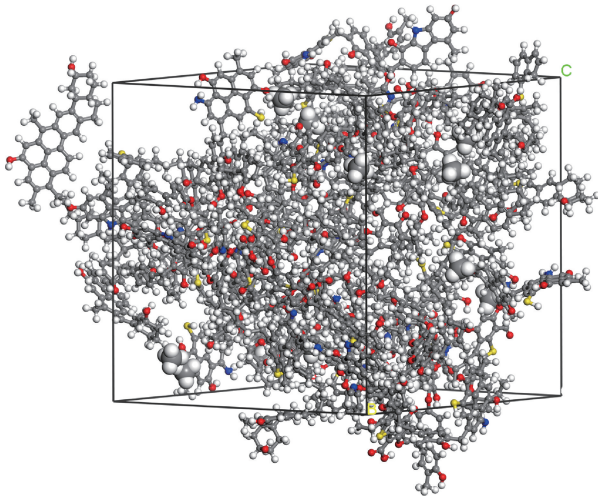
图 5 含 CH₄ 煤分子结构模型Fig. 5 Molecular structure model of CH₄-bearing coal

表 2 气体吸附的最大分子数

Table 2 Maximum number of molecules adsorbed by gas

$\omega/\%$	吸附最大分子个数							
	尾气组分						单组分	
	CO ₂	O ₂	NO ₂	NO	CO	N ₂	CO ₂	N ₂
10	5	2	5	1	1	3	17	17
20	5	3	5	1	1	4	19	19
30	6	3	6	1	1	4	21	21
40	7	3	7	1	1	4	23	23
50	9	4	6	1	1	4	25	25
60	8	3	7	1	1	5	25	25
70	8	4	7	2	1	5	27	27
80	9	4	8	2	1	5	29	29
90	9	4	9	2	1	5	30	30

使模型密度充分弛豫,随后,选择 NVT 系综(1 ns),体积选取使密度与 NPT 计算的平均密度相匹配,最后为避免恒温器对数据结果的影响,进行微正则系综(Number of Particles, Volume, Energy, NVE)(1 ns)采集数据,重复此 NPT-NVT-NVE^[26]3 步工作 4 次。

2 不同注源气体对 CH₄ 吸附行为的影响

绝对吸附量反映了 CH₄ 在煤大分子中的实际吸附数量。CH₄ 吸附空间是 CH₄ 分子占据煤分子空间体积的描述。关系式如下:

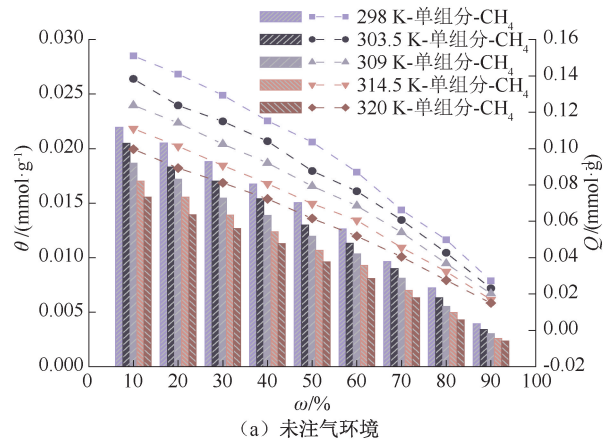
$$\theta = \frac{Q_a M}{1000 \rho_a V_m} \quad (5)$$

$$\rho_a = \frac{8MP_c}{RT_c} \quad (6)$$

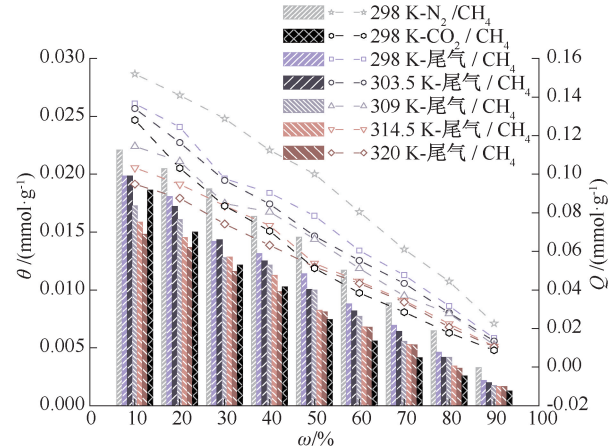
式中: θ 为 CH₄ 吸附空间, mmol/g; R 为气体常数,

8.314 J/(mol·K); M 为 CH₄ 摩尔质量, g/mol; V_m 为气体摩尔体积, 22.4 L/mol; ρ_a 为 CH₄ 密度, g/cm³。

通过对比相同分压下注气前后 CH₄ 吸附变化情况(图 6)可知:各气体对 CH₄ 吸附行为的影响存在差异性。



(a) 未注气环境



(b) 注气环境下

图 6 不同注气环境下 CH₄ 吸附量与吸附空间Fig. 6 Adsorption capacity and adsorption space of CH₄ in different gas injection environments

2.1 热瓦斯发电尾气对 CH₄ 吸附行为的影响

随着温度从 298 K 逐渐升温至 320 K,各气体环境下,CH₄ 吸附量平均降低 34.69%,温度升高对气体吸附起抑制作用。保持温度不变,随着注源气体体积占比的不断升高,CH₄ 吸附量随之降低。当 $T=298$ K, $\omega=10\%$ 时 CH₄ 吸附量为 0.136 6 mmol/g,当 $\omega=90\%$ 时,其吸附量降低至 0.0149 4 mmol/g,降低 89.06%,相较于未注气环境 CH₄ 吸附量降低 81.95%,降幅上升 7.12%,同时吸附空间随着吸附量的降低而降低,降低幅度同样上升 7.12%,通过比较各注气比例下注气前后 CH₄ 吸附量与吸附空间变化,平均降低 25.75%。

随着热瓦斯发电尾气的注入,环境温度不断升高的同时,气体环境逐渐被尾气所填充。当环境温度为 298 K, $\omega = 10\%$ 时, CH_4 吸附量为 0.136 59 mmol/g, 随着环境变化, 环境温度达到 320 K, 尾气 $\omega = 90\%$ 时, CH_4 吸附量降至 0.010 55 mmol/g, 降低 92.28%, 相较于未注气环境下, 降幅上升 10.33%, 究其原因, 温度升高促进分子热运动, 使气体分子与煤体接触减少, 吸附现象减弱。尾气体积占比升高, 尾气各气体不断占据 CH_4 的吸附位点, 使得 CH_4 吸附位点减少, 吸附量减少。尾气与温度的共同作用, 对 CH_4 吸附影响加剧。

2.2 常温 CO_2 对 CH_4 吸附行为的影响

从图 6 可知: 当注源气 ω 较低 ($<40\%$) 时, 热发电尾气体环境下 CH_4 吸附量要低于纯 CO_2 , 说明此时尾气限制 CH_4 的吸附行为能力优于纯 CO_2 , 但随着占比升高, CO_2 强吸附作用体现, CH_4 吸附量出现大幅降低, 逐渐低于热发电尾气条件, 表现出优于热发电尾气的抑制性能。随着 CO_2 占比升高, CH_4 吸附量从 0.128 1 mmol/g 降低至 0.008 746 mmol/g, 降低 93.17%, CH_4 吸附空间降低 93.17%, 相较于未注气环境而言, 降幅上升 13.7%, 通过比较各注气比例下注气前后 CH_4 吸附量与吸附空间变化, 平均降低 45.75%, 降低幅度大于热发电尾气条件, 因而, 常温纯 CO_2 对 CH_4 吸附的影响要优于热发电尾气。

2.3 常温 N_2 对 CH_4 吸附行为的影响

反观纯 N_2 注入后 CH_4 的吸附状况, 随着 N_2 体积占比升高, CH_4 吸附量虽有降低, 但仍始终大于前两者。吸附量从 0.151 9 mmol/g 降低至 0.022 63 mmol/g, 降低 85.11%, CH_4 吸附空间降低 85.11%, 相较于未注气环境, 降幅仅上升 3.86%, 通过比较各注气比例下注气前后 CH_4 吸附量与吸附空间变化, 平均降低 5.44%, 降幅远低于热发电尾气环境, 对吸附的影响效果要弱于热发电尾气。

3 不同注气气源对 CH_4 扩散行为的影响

3.1 CH_4 扩散位移与空间

均方位移 (Mean Square Displacement, MSD, 单位为 \AA^3) 分析是一种确定颗粒随时间变化位移的方法, 代表 CH_4 扩散的难易程度, 如下式。可以推导出运动参数的估计, 如自由扩散粒子的扩散

系数^[27]。

$$\text{MSD} = [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 = \frac{1}{NN_i} \sum_{i=1}^N \sum_{t_0}^N [\mathbf{r}_i(t+t_0) - \mathbf{r}_i(t_0)]^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N_i} \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \quad (7)$$

式中: N 为吸附质分子数; N_i 为 MD 的统计平均步数; t 为模拟时间, ps; $\mathbf{r}_i(0)$ 为初始阶段粒子的位置矢量; $\mathbf{r}_i(t)$ 为模拟 t 时间后粒子的位置矢量。

自由体积分数 (Fractional Free Volume, FFV) 描述了煤体受气体分子影响下内部自由空间的变化情况, 反映聚合物分子链的运动情况。

$$\text{FFV} = \frac{V_F}{V_F + V_O} = \frac{V_F}{V_T} \quad (8)$$

式中 V_O 为占用体积, \AA^3 。

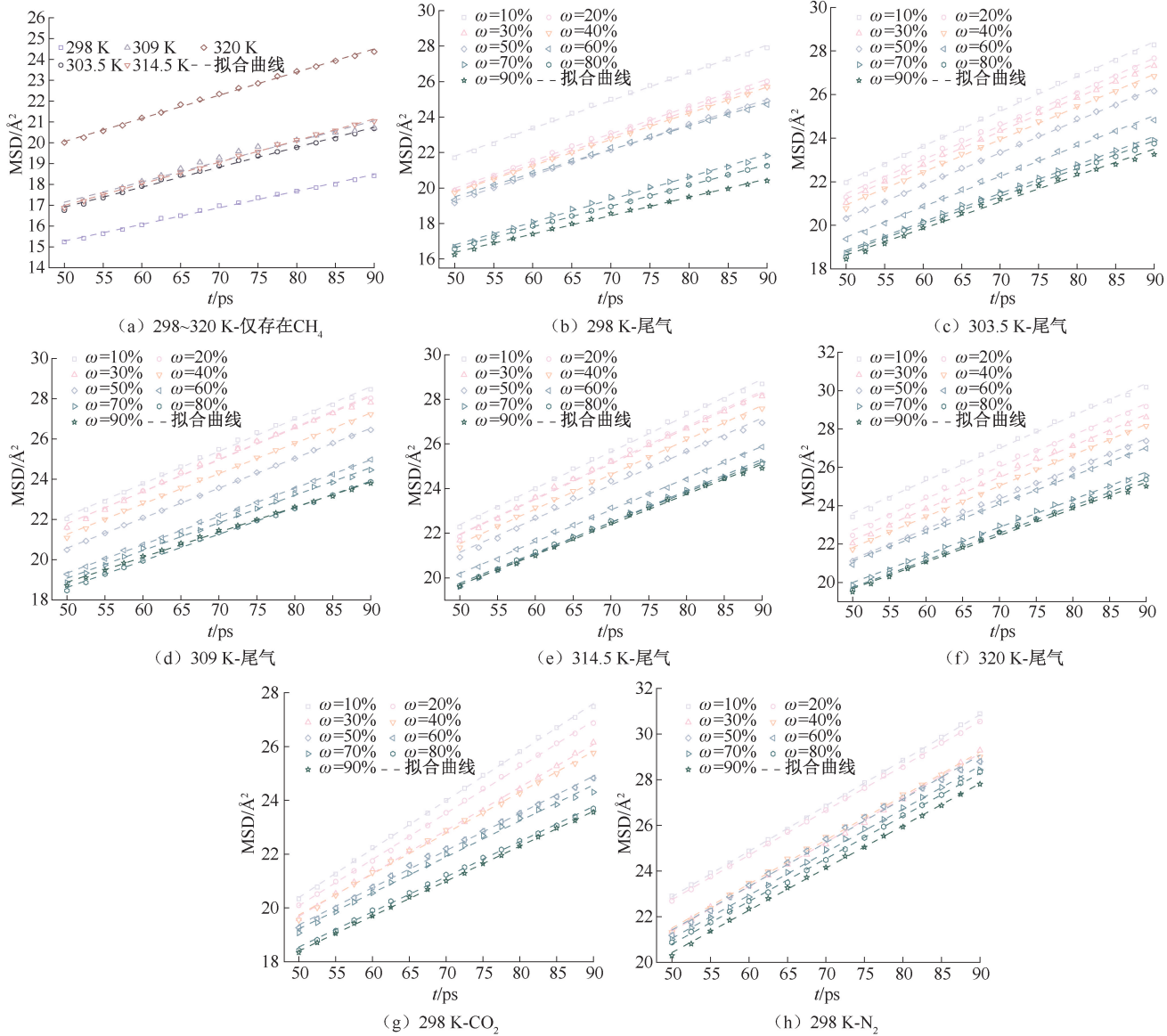
根据 MD, 选取 50~90 ps 时间段绘制 MSD 曲线, 并为保证准确性, 取 4 次数据的平均值分析变化, 如图 7 所示。从图中可知: MSD 随时间呈线性增加, 曲线的拟合度 R^2 均大于 0.98, 扩散系数 D 计算可靠。同时根据 perl 脚本对 MD 过程中 400 个样本进行 FFV 分析, 并作平均化处理, 得到图 8、图 9。

3.1.1 注气温度对 CH_4 扩散位移与空间的影响

由图 7a—图 7f 以及图 8 可知: 随着温度升高, FFV 与 MSD 增大。分析原因, 温度越高, 分子的内能越大, 根据能量守恒原理, 内能会转化为动能, 使分子剧烈运动, 分子活性升高^[11, 28], 进而导致气体分子与煤体之间相互作用减弱, CH_4 更易从吸附态向游离态转变, 煤结构受吸附影响减弱并在孔内压强的影响下逐渐呈现压缩状态, 使得煤内部自由空间增大。并由自由体积理论可知: 温度升高, 煤体发生膨胀变形的同时, 其内部自由体积同样发生膨胀变形, 同样使得煤内部自由空间增大。

3.1.2 注气占比对 CH_4 扩散位移与空间的影响

图 9 为在不同注气体积占比下煤的 FFV 变化情况。比较不同比例下各注源气体对 FFV 以及 MSD 的影响可知: 当体系中只存在 CH_4 时, FFV 最大, MSD 最小, 注源气体的参与, 使得体系中 FFV 降低同时 MSD 增大。随着其体积占比的升高, FFV 与 MSD 同时呈现降低趋势。说明 CH_4 受到注源气体相互作用的影响, 分子活跃度提升, 扩散运动受到促进。同时注源气体的参与, 不断占据自由空间, 造成煤内自由空间比例降低, 受空间的影响, CH_4 扩散运动受限。

图 7 不同注源气体下 CH₄ 的 MSDFig. 7 MSD of CH₄ under different displacement gases

3.1.3 注气类型对 CH₄ 扩散位移与空间的影响

热瓦斯发电尾气是由 CO₂、N₂ 等气体不同比例混合而成的多组分气体,而 CO₂ 与 N₂ 分别为强吸附性气体与弱吸附性气体中的代表性单组分气体。图 7b、图 7g、图 7h 分别为 3 种气体的影响下 CH₄ 的 MSD 曲线。通过同注气前 FFV 与 MSD 比较,当注入纯 N₂ 时,MSD 最大,FFV 仅小于注气前,说明注入纯 N₂ 后 CH₄ 活跃程度增强,并且由于 N₂ 吸附能力较弱,煤结构膨胀变化较小,供给 CH₄ 扩散的空间受吸附的影响较小,扩散行为更易发生。而反观注入瓦斯发电尾气与纯 CO₂,尽管 FFV 与 MSD 较小,但 MSD 仍大于注气前,说明二者的强相互作用能够有效提高 CH₄ 分子活跃程度,促进扩散运动,

但较强的相互作用同样易造成煤结构膨胀变形,造成自由空间体积收缩,使扩散行为受限。从限制程度来看,发电尾气>纯 CO₂>纯 N₂。相较于单组分气体,多组分气体由于其组成的复杂性,使得煤结构因强吸附性气体膨胀变形的同时,弱吸附性气体占据自由空间,CH₄ 扩散更不易发生。

3.2 CH₄ 扩散系数

扩散系数就是用来衡量在各温度点下粒子向各个方向扩散能力的物理量。采用 MSD 曲线与爱因斯坦方程的计算,爱因斯坦方程^[29]:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (9)$$

对 MSD 曲线进行线性回归得到斜率 k , 扩散系

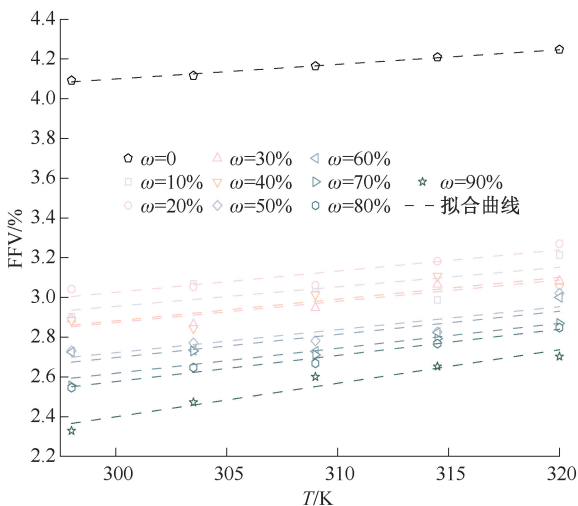


图 8 不同温度下的煤 FFV

Fig. 8 FFV of coal at different temperatures

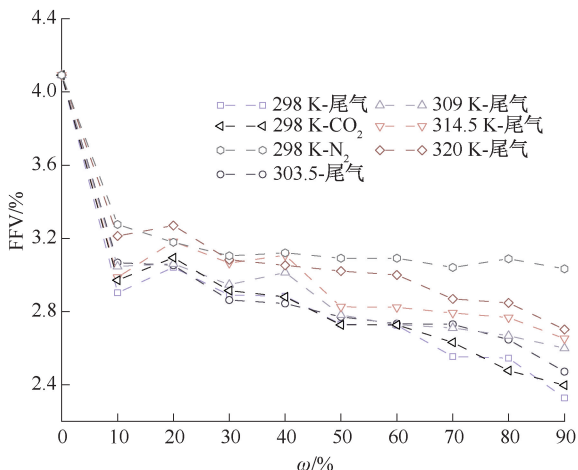


图 9 不同注气占比下的煤 FFV

Fig. 9 FFV of coal at different gas injection ratios

数可简化为以下公式^[27]：

$$k = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left\langle \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \right\rangle \quad (10)$$

$$D = \frac{k}{6} \quad (11)$$

式中 k 为 MSD 线性回归方程斜率。

扩散系数是表征介质中气体运移规律的常用物理量, CH_4 的扩散系数在 $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ^[27], 反映了气体在煤体中扩散的快慢^[28]。图 10 表示不同注源气体下 CH_4 的扩散系数。

3.2.1 热瓦斯发电尾气对 CH_4 扩散系数的影响

如图 10 所示, 当温度为 298 K 时, CH_4 的扩散系数为 $1.73 \times 10^{-10} \sim 2.61 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, 随着温度升高, 达到 320K 时 CH_4 的扩散系数增长到 $2.31 \times 10^{-10} \sim 2.82 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, 仅考虑温度变化, 扩散系数

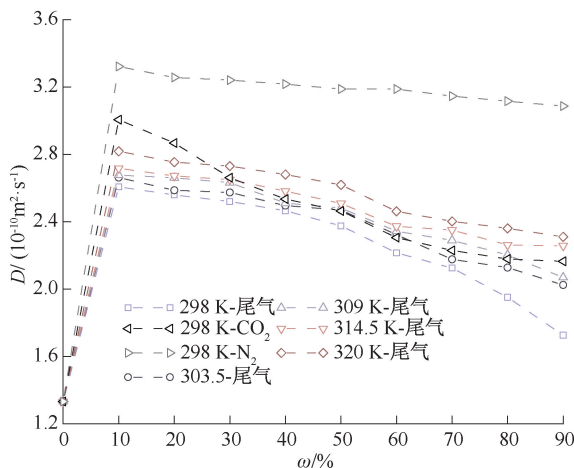


图 10 不同注源气体下 CH_4 的扩散系数

Fig. 10 Diffusion coefficients of CH_4 under different displacement gases

平均增长 13.56%; 忽略温度的影响, 当尾气体积占比 w 为 0 时, 体系内只存在 CH_4 , CH_4 扩散系数为 $1.33 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ 。随着尾气的注入, 当 $\omega = 10\%$ 时, CH_4 的扩散系数为 $2.61 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, 并随着占比升高, 扩散系数逐渐降低, 当 ω 达到 90% 时, 降低为 $1.73 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, 降低 33.82%, 与未注气前 CH_4 的扩散系数相比, 仍升高 29.59%, 表明: 尽管扩散系数因自由空间限制的影响不断减少, 但其值始终高于未注气前, 依旧对 CH_4 扩散起积极作用。

随着热发电尾气的注入, 环境温度从 298 K 逐渐上升至 320 K, CH_4 扩散系数由 $2.61 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ 降低至 $2.31 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, 降低 11.38%, 相较注气前升高 73.47%, 这与仅考虑单因素影响形成对比, 表明: 温度升高促进 CH_4 分子活性的同时使其受尾气分子占据压缩自由空间的限制影响减小, 扩散能力得以表现, 但同时扩散系数依旧随尾气中占比升高而减少, 尾气分子对其影响依旧为主导。

3.2.2 常温纯 CO_2 对 CH_4 扩散系数的影响

当注源气体为常温 CO_2 与 N_2 时, 温度对于体系的影响消失, 注入气体的吸附能力对 CH_4 扩散的影响更为明显。当 CO_2 体积占比 $\omega = 10\%$ 时, 扩散系数为 $3.00 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, 随着占比的升高, 当 $\omega = 90\%$ 时, CH_4 扩散系数降低为 $2.16 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, 降低 28%, 相较未注气前升高 62.53%。

当保持温度为 298 K, 将尾气体系与 CO_2 体系作比较时, 不难发现, 多组分气体对于 CH_4 的扩散限制作用要更显著同 3.1.3 结果。但当考虑气体自身温度, 伴随着气体体积占比升高, 热发电尾气对于

CH₄ 扩散的限制逐渐弱于 CO₂, 扩散系数逐渐高于 CO₂, 并结合扩散系数降低幅度来看, 纯 CO₂ 对 CH₄ 扩散运动的限制作用强于热发电尾气。

3.2.3 常温纯 N₂ 对 CH₄ 扩散系数的影响

由于注入 N₂ 的量大于其在此比例下实际吸附量, 因而更能体现 N₂ 的分压影响。当 N₂ 体积占比 $\omega = 10\%$ 时, 扩散系数 $3.32 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 随着占比升高, $w = 90\%$ 时, 扩散系数降低为 $3.09 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 降低幅度为 7.07%, 降低幅度较小, 且扩散系数远大于未注气前, 分析是随着 N₂ 体积占比升高, 占据自由空间同时降低了 CH₄ 的分压使煤内部区域之间形成压力差, 使 CH₄ 扩散系数始终保持较高水准, 呈现被“驱赶”状态^[30]。

综上, 随着注源气体注入, 扩散系数呈现先增加后降低趋势: ①扩散系数增长阶段: 气体注入初期因注源气体注入量较少, CH₄ 扩散受自由空间影响较弱, 主要表现注气气体对 CH₄ 扩散能力的促进作用, 促进程度: 常温 N₂ > 常温 CO₂ > 热发电尾气。②扩散系数降低阶段: 注源气体注入过程的进行, 注

气体积占比升高, 注源气体对扩散环境的影响不断加剧, CH₄ 扩散受自由空间影响加深, 主要为自由空间对 CH₄ 扩散能力的抑制作用, 比较降低幅度可知抑制程度: 常温 CO₂ > 热发电尾气 > 常温 N₂。根据扩散抑制作用强弱, 最终确定驱替效果^[31], 常温 CO₂ > 热发电尾气 > 常温 N₂。从保证煤矿安全以及成本的角度来看, 尽管注常温 CO₂ 效果最佳, 但大量 CO₂ 的参与吸附, 煤体孔隙收缩加剧, 气体的大量集聚与较高的扩散系数, 极易造成突出事故^[32], 采用热发电尾气作为替代气成为可能。

3.3 CH₄ 扩散活化能

为了专门研究注热气体的影响, 利用阿伦尼乌斯方程计算了气体的扩散活化能, 公式如下^[29]:

$$D = C_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

式中: C_0 为指前因子, m^2/s ; E_a 为表观活化能, kJ/mol 。

图 11 和表 3 表示 CH₄ 在热发电尾气环境下扩散系数与温度之间的关系。

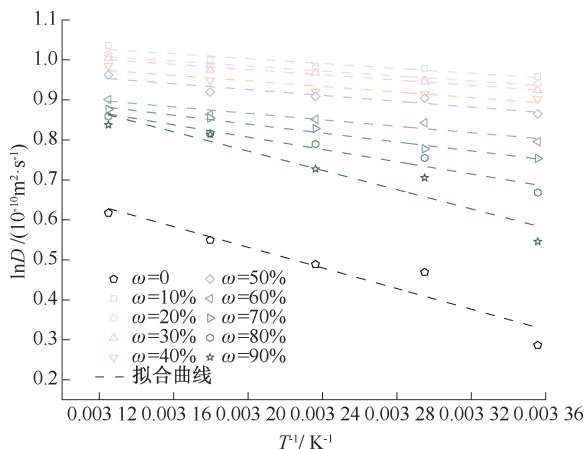


图 11 不同环境下 CH₄ 的 lnD 与 T⁻¹ 关系拟合曲线

Fig. 11 Fitting curves between lnD and T⁻¹ of CH₄ in different environments

表 3 lnD 与 T⁻¹ 关系拟合参数

Table 3 Fitting parameters of lnD and T⁻¹ relationship

$\omega/\%$	拟合方程 $\ln D$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
0	$-1290.76T^{-1} + 4.40$	10.73	0.875
10	$-304.67T^{-1} + 1.98$	2.53	0.887
20	$-310.17T^{-1} + 1.98$	2.58	0.939
30	$-328.67T^{-1} + 2.03$	2.73	0.967
40	$-347.09T^{-1} + 2.06$	2.89	0.858
50	$-364.56T^{-1} + 2.09$	3.03	0.871
60	$-403.30T^{-1} + 2.16$	3.35	0.905
70	$-558.50T^{-1} + 2.63$	4.64	0.975
80	$-769.37T^{-1} + 3.27$	6.40	0.937
90	$-1205.15T^{-1} + 4.63$	10.02	0.883

从图 11 和表 3 得出,扩散活化能与扩散系数呈现反比关系,未注气环境下,CH₄ 的扩散活化能最高,为 10.73 kJ/mol,当热发电尾气注入煤体,扩散活化能整体下降,说明温度升高与“尾气分子”的竞争效应,使得气体分子获得能量,使一部分原始能量较低的分子变成活化分子,活化分子的占比增加,从而增加了有效碰撞次数和扩散速率^[13]。随着尾气体积分数升高,扩散活化能不断增大,从 2.53 kJ/mol 增长到 10.02 kJ/mol,扩散运动需要更多的能量才能进行。

根据对阿伦尼乌斯公式的解读,温度对扩散活化能大的反应速率的影响程度要大,因而尾气体积占比的升高使 CH₄ 扩散能力减弱的同时令 CH₄ 扩散能力受温度的影响程度加深,具体表现如图 12 所示,随尾气体积占比升高,扩散系数 D 与 FFV 受温

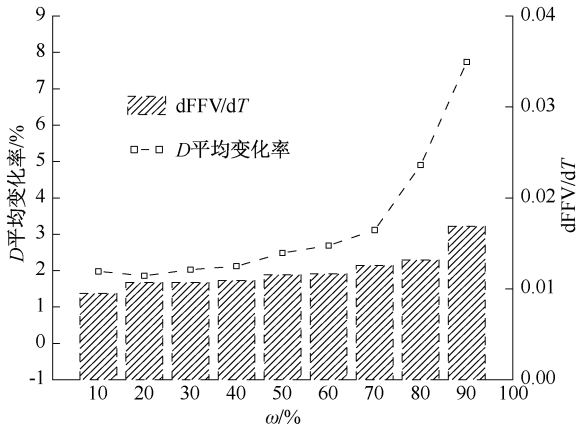


图 12 温度变化下 D 平均变化率与 FFV 变化速率
Fig. 12 Average rate of change of D and FFV at various temperatures

度影响加大。进一步强调了热发电尾气中温度的重要性。既保证 CH₄ 驱替效果,又避免封存气体过多,煤体内压力过大引发的突出事件。

4 结 论

1) 针对不同注源气体促进煤层气增产效果的差异性,研究热瓦斯发电尾气、常温 N₂、常温 CO₂ 对煤中 CH₄ 吸附扩散行为的影响,直观反映各注源气体促进煤层气增产差异性原因,研究结果对进一步研究注气驱替机制与注源气体优选有重要作用。

2) 注气温度和注源气吸附能力是影响煤中 CH₄ 吸附行为的关键;不同注源气体对煤中 CH₄ 的吸附行为影响均为抑制,注气温度高,气体吸附能力强,CH₄ 吸附行为弱。热瓦斯发电尾气、常温 N₂、常温 CO₂ 对 CH₄ 的吸附影响程度分别为 10.33%、3.86%、13.7%,大小关系为常温 CO₂>热瓦斯发电尾气>常温 N₂。

3) 煤内自由空间的减少是导致 CH₄ 扩散行为受限的关键,温度与煤内自由空间呈正相关,促进 CH₄ 扩散。自由空间影响程度差异性主要取决于注源气体的吸附能力,对扩散行为限制程度排序为:常温 CO₂>热瓦斯发电尾气>常温 N₂。

4) 针对煤中 CH₄ 吸附扩散行为的影响研究仍存在不足,本文仅选取烟煤经典模型,且煤种单一,这只适用于烟煤的普遍特征,对于其他煤种的对比性研究有待进一步解决。

参 考 文 献

- [1] 门相勇,娄钰,王一兵,等. 中国煤层气产业“十三五”以来发展成效与建议[J]. 天然气工业, 2022, 42(6): 173-178.
MEN Xiangyong, LOU Yu, WANG Yibing, et al. Development achievements and suggestions of China's coalbed methane industry since the 13th Five-Year Plan[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(6): 173-178.
- [2] LONG Hang, LIN Haifei, YAN Min, et al. Adsorption and diffusion characteristics of CH₄, CO₂, and N₂ in micropores and mesopores of bituminous coal: molecular dynamics[J]. Fuel, 2021, 292: DOI:10.1016/j.fuel.2021.120268.
- [3] JESSEN K, TANG Guoqing, KOVSCEK A R. Laboratory and simulation investigation of enhanced coalbed methane recovery by gas injection[J]. Transport in Porous Media, 2008, 73: 141-159.
- [4] HAN Fengshuang, BUSCH A, KROOSS B M, et al. CH₄ and CO₂ sorption isotherms and kinetics for different size fractions of two coals[J]. Fuel, 2013, 108: 137-142.
- [5] ZHOU Fengde, HUSSAIN F, CHINAR Y. Injecting pure N₂ and CO₂ to coal for enhanced coalbed methane: experimental observations and numerical simulation[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 116: 53-62.
- [6] WANG Ligu, WANG Zhaofeng, LI Kaizhi, et al. Comparison of enhanced coalbed methane recovery by pure N₂ and CO₂ injection: experimental observations and numerical simulation [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 23: 363-372.
- [7] 姜延航,白刚,周西华,等. 煤层注 CO₂ 驱替 CH₄ 影响因素试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2022, 32(4): 113-121.
JIANG Yanhang, BAI Gang, ZHOU Xihua, et al. Experimental study on influencing factors of CO₂ injection for CH₄ displacement in coal seam[J]. China Safety Science Journal, 2022, 32(4): 113-121.
- [8] 白刚,姜延航,周西华,等. 不同 CO₂ 注入温度置换驱替 CH₄ 特性试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(5): 167-174.

- BAI Gang, JIANG Yanhang, ZHOU Xihua, et al. Experimental study on displacement characteristics of CH₄ at different CO₂ injection temperatures[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(5): 167–174.
- [9] LI Shugang, BAI Yang, LIN Haifei, et al. Molecular simulation of adsorption of gas in coal slit model under the action of liquid nitrogen[J]. *Fuel*, 2019, 255: DOI:10.1016/j.fuel.2019.115775.
- [10] MENG Zhuoyue, YANG Zhiyuan, YIN Zhiqiang, et al. Interaction between dispersant and coal slime added in semicoke water slurry: an experimental and DFT study[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 540: DOI:10.1016/j.apsusc.2020.148327.
- [11] BAI Yang, LIN Haifei, LI Shugang, et al. Molecular simulation of N₂ and CO₂ injection into a coal model containing adsorbed methane at different temperatures[J]. *Energy*, 2021, 219: DOI:10.1016/j.energy.2020.119686.
- [12] JIA Jinzhang, WU Yumo, ZHAO Dan, et al. Adsorption of CH₄/CO₂/N₂ by different functional groups in coal[J]. *Fuel*, 2023, 335: DOI:10.1016/j.fuel.2022.127062.
- [13] SONG Yu, JIANG Bo, LAN Fengjuan. Competitive adsorption of CO₂/N₂/CH₄ onto coal vitrinite macromolecular: effects of electrostatic interactions and oxygen functionalities[J]. *Fuel*, 2019, 235: 23–38.
- [14] DURUCAN S, SHI Jiquan. Improving the CO₂ well injectivity and enhanced coalbed methane production performance in coal seams[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 77(1/2): 214–221.
- [15] SHI Jiquan, DURUCAN S, FUJIOKA M. A reservoir simulation study of CO₂ injection and N₂ flooding at the Ishikari coalfield CO₂ storage pilot project, Japan[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, 2(1): 47–57.
- [16] SYED A, DURUCAN S, SHI Jiquan, et al. Flue gas injection for CO₂ storage and enhanced coalbed methane recovery: mixed gas sorption and swelling characteristics of coals[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 6738–6745.
- [17] ZHOU Lijun, ZHOU Xihua, FAN Chunhua, et al. Modelling of flue gas injection promoted coal seam gas extraction incorporating heat-fluid-solid interactions[J]. *Energy*, 2023, 268: DOI:10.1016/j.energy.2023.126664.
- [18] XING Wanli, LIU Yifan, ZHANG Wanli. Adsorption characteristics of CO₂/CH₄/N₂ ternary mixtures on anthracite from 293.15 to 353.15 K and pressures up to 7 MPa[J]. *ACS omega*, 2020, 5(19): 11138–11146.
- [19] WU Siyuan, DENG Cunbao, WANG Xuefeng. Molecular simulation of flue gas and CH₄ competitive adsorption in dry and wet coal[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 71: DOI:10.1016/j.jngse.2019.102980.
- [20] TAO Tong, WANG Shitao, QU Yixin, et al. Displacement of shale gas confined in illite shale by flue gas: a molecular simulation study[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 29(1): 295–303.
- [21] GAO Dameng, HONG Lin, WANG Jiren, et al. Molecular simulation of gas adsorption characteristics and diffusion in micropores of lignite[J]. *Fuel*, 2020, 269: DOI:10.1016/j.fuel.2020.117443.
- [22] WISER W H. Magnetic resonance: introduction, advanced topics and applications to fossil energy[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1984: 325–350.
- [23] CARLSON G A. Computer simulation of the molecular structure of bituminous coal[J]. *Energy & Fuels*, 1992, 6(6): 771–778.
- [24] PENG Dingyu, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, 15(1): 59–64.
- [25] PINI R, OTTIGER S, BURLINI L, et al. Sorption of carbon dioxide, methane and nitrogen in dry coals at high pressure and moderate temperature[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(1): 90–101.
- [26] ZHU Hongqing, WANG Wei, HUO Yujia, et al. Molecular simulation study on adsorption and diffusion behaviors of CO₂/N₂ in lignite[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(45): 29416–29426.
- [27] YANG Jinzhi, LIU Qinglin, WANG Haitao. Analyzing adsorption and diffusion behaviors of ethanol/water through silicalite membranes by molecular simulation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 291(1/2): 1–9.
- [28] 周西华, 韩明旭, 白刚, 等. CO₂ 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 CO₂ injection pressure on gas diffusion coefficient[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(1): 81–86, 99.
- [29] XU Hao, TANG Dazhen, ZHAO Jiaxin, et al. A new laboratory method for accurate measurement of the methane diffusion coefficient and its influencing factors in the coal matrix[J]. *Fuel*, 2015, 158: 239–247.
- [30] 杨宏民, 张铁岗, 王兆丰, 等. 煤层注氮驱替甲烷促排瓦斯的试验研究[J]. *煤炭学报*, 2010, 35(5): 792–796.
- YANG Hongmin, ZHANG Tiegang, WANG Zhaofeng, et al. Experimental study on nitrogen injection for methane displacement and gas removal in coal seam[J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(5): 792–796.
- [31] 唐巨鹏, 邱于曼, 马圆. 煤中CH₄扩散影响因素的分子动力学分析[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(2): 85–92.
- TANG Jupeng, QIU Yuman, MA Yuan. Molecular dynamics analysis of influencing factors of CH₄ diffusion in coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(2): 85–92.
- [32] 聂尧, 赵越超. 煤中多组分混合气体竞争吸附研究现状及工程应用[J]. *矿业科学学报*, 2020, 5(1): 45–57.
- NIE Yao, ZHAO Yuechao. Research status and engineering application of competitive adsorption of multicomponent gas mixtures in coal[J]. *Journal of Mining Science*, 2020, 5(1): 45–57.

作者简介: 李林飞 (1999—), 男, 山东滨州人, 硕士研究生, 主要研究方向为煤矿瓦斯灾害防治。E-mail:465946460@qq.com。

