

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甲烷吸附-解吸规律研究[J].油气藏评价与开发,2026,16(5):992-1004.

Zhang Tao, Guo Jianchun, Zhao Zhihong, et al. Molecular simulation study on adsorption and desorption behavior of methane in low-rank coal from Fukang, Xinjiang[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2026, 16(5): 992-1004.

DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.20250032

基于分子模拟的新疆阜康低阶煤甲烷吸附-解吸规律研究

张涛^{1,2}, 郭建春^{1,2}, 赵志红^{1,2}, 曾杰^{1,2}, 廖天彬³, 张恒³

(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,低阶煤微观孔隙中大量吸附态甲烷解吸效率低,且吸附-解吸机理尚不明确,导致新投产煤层气井初期产量低、稳产时间短、开发效果差。为解决煤层气采收程度低、吸附态甲烷难以有效动用等问题,本文以新疆阜康区块低阶煤为研究对象,采用元素分析、氮气吸附法、X射线衍射、傅里叶变换红外光谱和¹³C核磁共振手段,表征了低阶煤的孔径分布、分子式(C₁₀₀H₁₀₈O₁₆N₃)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)模拟了不同孔隙开度、压力和温度条件下甲烷的吸附规律,拟合得到阜康区块低阶煤的非等温朗格缪尔(Langmuir)吸附方程。并在10.0 MPa、308 K条件下,针对不同开度的狭缝煤-甲烷吸附构型开展定温降压解吸分子动力学模拟。研究结果表明:①阜康低阶煤主体分子结构为脂肪族碳链连接苯环、萘环构成的链状结构,同时含有羧基、羟基和吡咯等官能团。②孔隙开度小于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,赋存以微孔填充为主导;开度大于2 nm后,密度分布转为双峰分布并出现非吸附相区,吸附机制转变为表面吸附主导。③高压条件下,升温可降低吸附势能,为甲烷解吸提供动能,此效应在开度大于2 nm的狭缝孔隙中更为显著。狭缝中心仍存在吸附态甲烷,吸附由微孔填充和表面吸附共同主导。④1 nm开度的狭缝内解吸能垒高、扩散系数低(7.5×10⁻¹⁰ m²/s),解吸滞后现象显著;3 nm开度的狭缝内解吸能垒低、扩散系数相对高(64.7×10⁻¹⁰ m²/s),未出现明显解吸滞后。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。通过降压-扩孔-升温的协同调控,采用前置CO₂+自生热压裂液组合压裂工艺,并配合井网热流体驱替,是提高新疆阜康低阶煤煤层气藏采收率的重要技术方向。

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 adsorption and desorption behavior of methane in low-rank coal from Fukang, Xinjiang

Zhang Tao^{1,2}, Guo Jianchun^{1,2}, Zhao Zhihong^{1,2}, Zeng Jie^{1,2}, Liao Tianbin³, Zhang Heng³

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China,

2. Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China;

3. Xinjiang Yaxin Coalbed Methane Resource Technology Research Co., Ltd., Urumqi, Xinjiang 830063, China)

Abstract: The development of coalbed methane (CBM) from low-rank coal in the Fukang block, Xinjiang, has entered a bottleneck stage. A large amount of adsorbed methane in the microscopic pores of low-rank coal has low desorption efficiency, and the adsorption and desorption mechanisms remain unclear, resulting in low initial production rates, short durations of stable production, and poor development performance in newly commissioned CBM wells. To address the challenges of low CBM recovery rates and the difficulty in effectively mobilizing adsorbed methane, low-rank coal from the Fukang block, Xinjiang, was selected as the study subject. The coal's pore size distribution, molecular formula (C₁₀₀H₁₀₈O₁₆N₃), and molecular structure were characterized using elemental analysis, N₂ adsorption, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and ¹³C-nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR), and a slit-type pore model was constructed.

收稿日期:2026-03-17。

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,博士,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

基金项目:国家自然科学基金项目“深层煤岩基质-裂隙非平衡状态下渗透率演化规律及产气机理研究”(52404045);四川省自然科学基金项目“四川盆地深层薄互煤层立体造缝长效增渗基础研究”(2026NSFC0340)。

Adsorption behavior under varying slit widths, pressures, and temperatures was simulated using the grand canonical Monte Carlo (GCMC) method, and the non-isothermal Langmuir adsorption isotherm for low-rank coal in the Fukang block was fitted. Subsequently, under the conditions of 10.0 MPa and 308 K, molecular dynamics simulations of isothermal depressurization desorption processes were conducted for slit coal-methane adsorption configurations with different apertures. The results showed that: (1) The dominant molecular architecture of Fukang low-rank coal was a chain-like structure composed of benzene and naphthalene rings connected by aliphatic carbon chains, and contained functional groups such as carboxyl, hydroxyl, and pyrrole groups. (2) At pore aperture below 2 nm, strong nano-confinement effect deepened the adsorption potential well, leading to a single-peak methane density distribution, with micropore filling as the primary methane storage mechanism. When the aperture was above 2 nm, the density distribution transitioned 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 reduced adsorption potential energy and provided kinetic energy for methane desorption, and this effect was more pronounced in slit pores with apertures above 2 nm. Adsorbed methane still existed in the center of the slit, and the adsorption was jointly dominated by micropore filling and surface adsorption. (4) In the slit with an aperture of 1 nm, high desorption energy barriers and low diffusion coefficients ($7.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) led to significant desorption hysteresis. In the slit with an aperture of 3 nm, the desorption energy barrier was low, the diffusion coefficient was relatively high ($64.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), and no obvious desorption hysteresis occurred. In conclusion, reducing the adsorption/desorption energy barrier in low-rank coal micropores is crucial to enhancing methane desorption efficiency and diffusion capacity. Through the coordinated regulation of depressurization, pore expansion, and temperature increase, the combined fracturing technology of pre-injected CO_2 and self-heating fracturing fluids, together with well-pattern thermal fluid displacement, represents an important technical direction for improving recovery rates of low-rank CBM reservoirs in the Fukang, Xinjiang.

Keywords: Fukang, Xinjiang; low-rank coal; coalbed methane (CBM); adsorption and desorption; molecular simulation; micropore filling

中浅层低阶煤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^[1]。新疆2 000 m以浅的煤层气地质资源量为 $7.5 \times 10^{12} \text{ m}^3$,约占中国总资源量的1/4^[2],位于新疆境内的阜康区块是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2 000 m^3 ,初步证实了新疆煤层气的可开发性^[3]。

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^[4-5]。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^[6],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^[7-8]。这一结构特征致使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。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^[9];朗格缪尔(Langmuir)吸附压力常数受孔隙结构参数影响较小。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,且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^[10]、等温吸附测试^[11])和地质统计分析^[12]。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、温度等因素对低阶煤中甲烷吸附-解吸行为的影响机制尚不明确,是该领域亟待深入厘清的关键科学问题。

因此,本文采用分子模拟方法,从微观尺度揭示甲烷与煤基质间的相互作用机制。首先,通过工业分析、元素分析和低温氮气吸附实验,分别测定低阶煤灰分含量、元素比例和孔径分布特征;继而,利用X射线衍射、傅里叶变换红外光谱和 ^{13}C 核磁共振谱,对低阶煤的分子结构及主要官能团进行表征,在此基础上,结合巨正则蒙特卡洛方法和分子动力学模拟,系统研究甲烷在不同狭缝开度、温度条件下于低阶煤中的吸附-解吸动力学行为;最终,构建非等温吸附-解吸数学模型,并明确降压-扩孔-升温的协同策略是降低解吸能垒、促进甲烷解吸的关键技术途径。本研究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

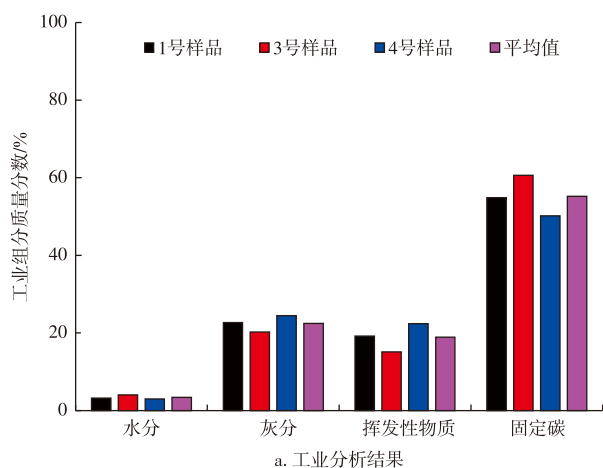
1.1 样品来源与制备

样品取自新疆维吾尔自治区阜康市,通过在阜康1、3和4区块(深度1 015~1 025 m)的井下取心作业获得全直径煤样,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 ^{13}C 核磁共振(^{13}C -NMR)等实验测试。这些煤样代表了阜康区块低阶煤特征,能够为煤的分子结构及其吸附-解吸特征行为特征研究提供代表性样本基础。

1.2 灰分和元素含量

选取阜康区块1号、3号和4号样品开展逐级破碎和干燥处理,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号、3号和4号煤样的平均水分、灰分、挥发性物质和固定碳质量分数依次为3.40%、22.46%、18.91%和55.22%;氮、碳、氢、硫和氧元素的质量分数分别为1.47%、79.65%、6.44%、0.22%和9.46%,其中硫含量极低,在后续计算中可忽略(图1)。



根据Fu等^[13]和Hu等^[14]提出的煤分子化学式计算方法,假设碳原子数量为 x ,即碳原子总摩尔质量为 $12x\text{ g/mol}$,煤分子摩尔质量为 $y\text{ g/mol}$,煤分子中碳、氢、氧和氮各元素质量分数为 a, b, c, d ,则:

$$y = 12x[1 + (b + c + d)/a] \quad (1)$$

设定分子摩尔质量为 $1\ 600\text{ g/mol}$,将元素分析结果代入可得碳原子数量为109.5个,取整为109个。依据质量守恒可得氢、氧和氮原子数量分别为116、16和3个,即煤分子式为 $\text{C}_{109}\text{H}_{116}\text{O}_{16}\text{N}_3$,此时摩尔质量为 $1\ 724\text{ g/mol}$ 。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 12 g/mol ,基于该原理,当碳原子减少9个时,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 $1\ 608\text{ g/mol}$,即新疆阜康低阶煤分子式为 $\text{C}_{100}\text{H}_{108}\text{O}_{16}\text{N}_3$ 。

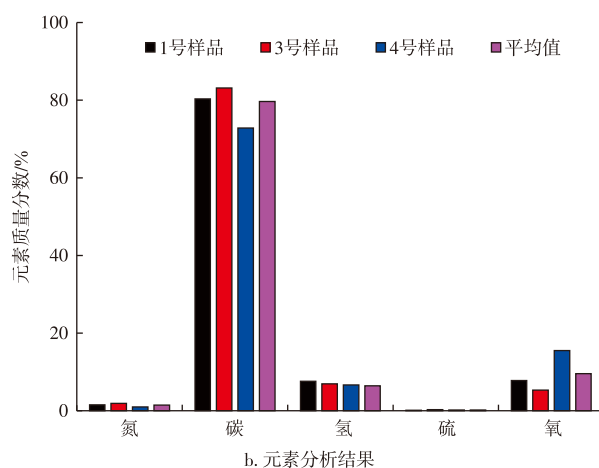


图1 新疆阜康低阶煤工业组分和元素含量测试结果

Fig. 1 Test results of proximate and elemental composition in Fukang low-rank coal of Xinjiang

1.3 低温氮气吸附

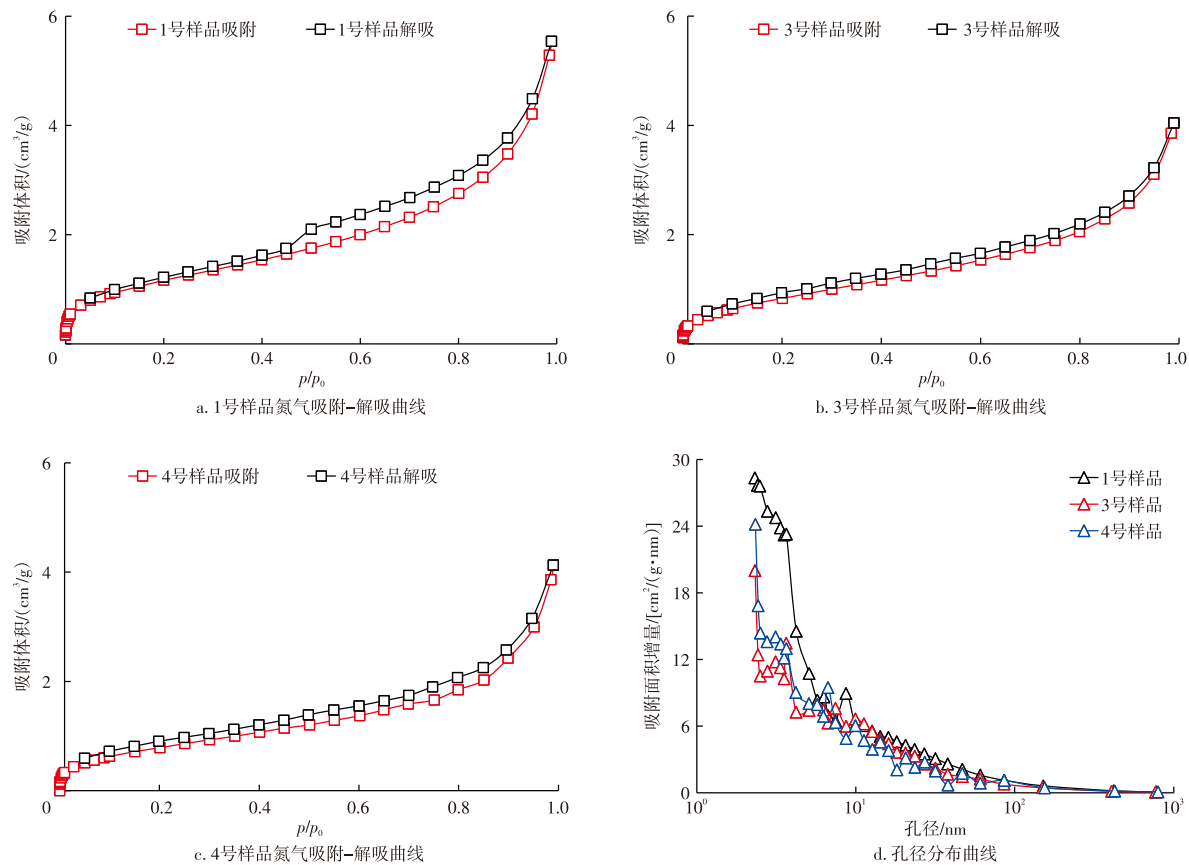
利用康塔NOVA2000e型全自动比表面及孔隙度分析仪开展低温氮气吸附实验(图2),解吸脱气温度为 402.3 K ($129.15\text{ }^{\circ}\text{C}$),脱气时间 12 h ,吸附-解吸脱附温度为 77 K ^[15]。由图2a—图2c可知,在低相对压力区($p/p_0 < 0.4$),吸附量缓慢增加;在中高相对压力区($0.4 \leq p/p_0 < 0.8$),吸附量显著上升;而在接近饱和蒸汽压($0.8 \leq p/p_0 < 1$)时,吸附量急剧增大,且未出现明显的饱和平台。阜康低阶煤1号、3号和4号样品的氮气吸附曲线均呈现为典型的IV型等温吸附特征,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为基于巴雷特-乔伊纳-哈伦达(Barrett-Joyner-Halenda, BJH)模型计算得到的孔径分布结果,孔径小于 10 nm 的孔隙占比为 $65\% \sim 80\%$ 。其中,小于 4 nm 的孔隙占比达 $15\% \sim 20\%$,表明新疆阜康低阶煤微孔发育程度较好,是甲烷吸附的主要空间,对其储集能力起决定性作用。

1.4 X射线衍射

煤样衍射角 2θ 介于 $0^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 范围内进行X衍射分析,其衍射图谱及分峰拟合结果如图3所示。结果表明:新疆阜康低阶煤主要矿物为石英/高岭石、方解石和黄铁矿,其中方解石含量最高。衍射角 2θ 约 15° 附近出现002衍射峰,表明该低阶煤中存在非晶态有机碳结构,其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

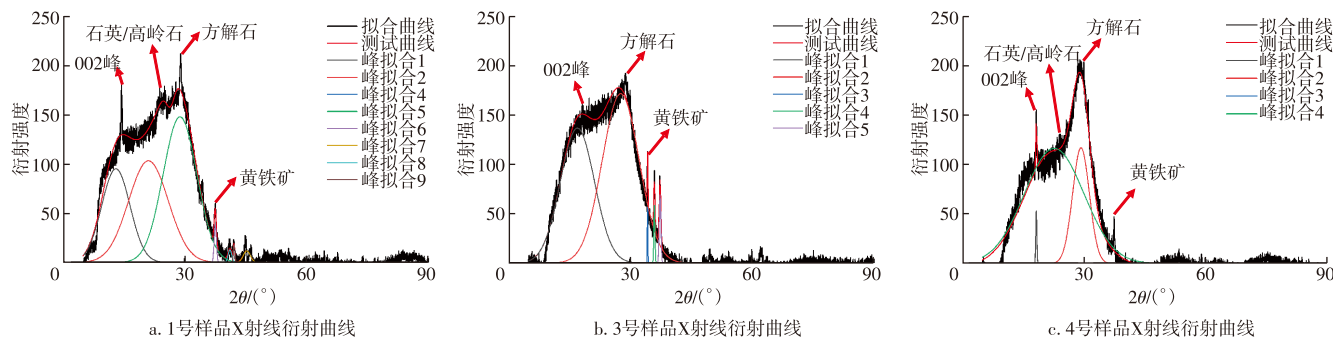
进一步对低阶煤样开展傅里叶变换红外光谱扫描测试,光谱结果如图4所示。其结构主要包含脂肪族碳链芳香骨架(苯环类),以及丰富的含氧官能团。其中,波数范围 $400 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰表明氮原子主要以吡咯形式存在于低阶煤。波数范围 $600 \sim 1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 的波峰表明低阶煤中含有羟基、羧基和芳香族碳,即部分含氧官能团与苯环类结合,存在苯酚和苯甲酸类结构;波数范围



注: p 为实验体系内氮气的实际平衡压力,单位MPa; p_0 为实验温度下氮气的饱和蒸汽压,单位MPa; p/p_0 为相对压力。

图2 新疆阜康低阶煤氮气吸附及孔径分布曲线

Fig. 2 N₂ adsorption and pore size distribution curves of Fukang low-rank coal in Xinjiang



注: 2θ 为衍射角。

图3 新疆阜康低阶煤样品X射线衍射分峰拟合结果

Fig. 3 XRD peak fitting results of Fukang low-rank coal samples from Xinjiang

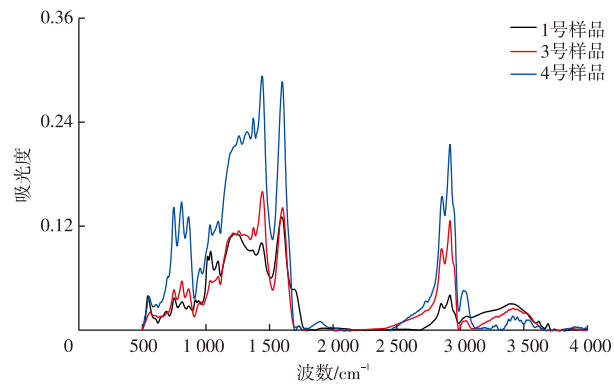


图4 新疆阜康低阶煤傅里叶变换红外光谱测试结果

Fig. 4 FTIR spectroscopy results of Fukang low-rank coal in Xinjiang

2 800~3 600 cm^{-1} 的波峰表明低阶煤中含有脂肪族碳结构、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^[13-14, 16]。

1.6 ¹³C核磁共振

利用德国 Bruker-Avance-Neo-600 型固体核磁仪对低阶煤中碳原子的存在形式进行表征,所得¹³C核磁共振谱如图5所示。谱图在化学位移(δ 介于0~250)范围内呈现3个波峰,分别对应脂肪族碳(0~50)、芳香族碳(100~150)和羧基碳(220~250)。进一步对¹³C核磁共振谱进行分峰拟合分析,结果如图6所示。根

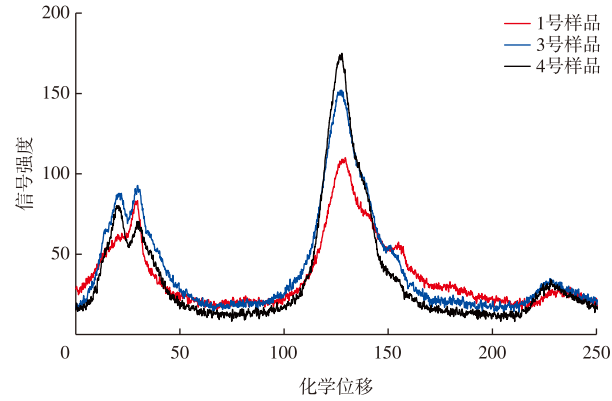


图5 新疆阜康低阶煤¹³C核磁共振测试结果

Fig. 5 Test results of ¹³C-NMR for Fukang low-rank coal of Xinjiang

据各波峰的分峰面积占比及对应的化学位移可以确定煤样中碳原子具体官能团如表1所示。结合低阶煤分子式,可进一步计算出各官能团的数量,如表2所示。

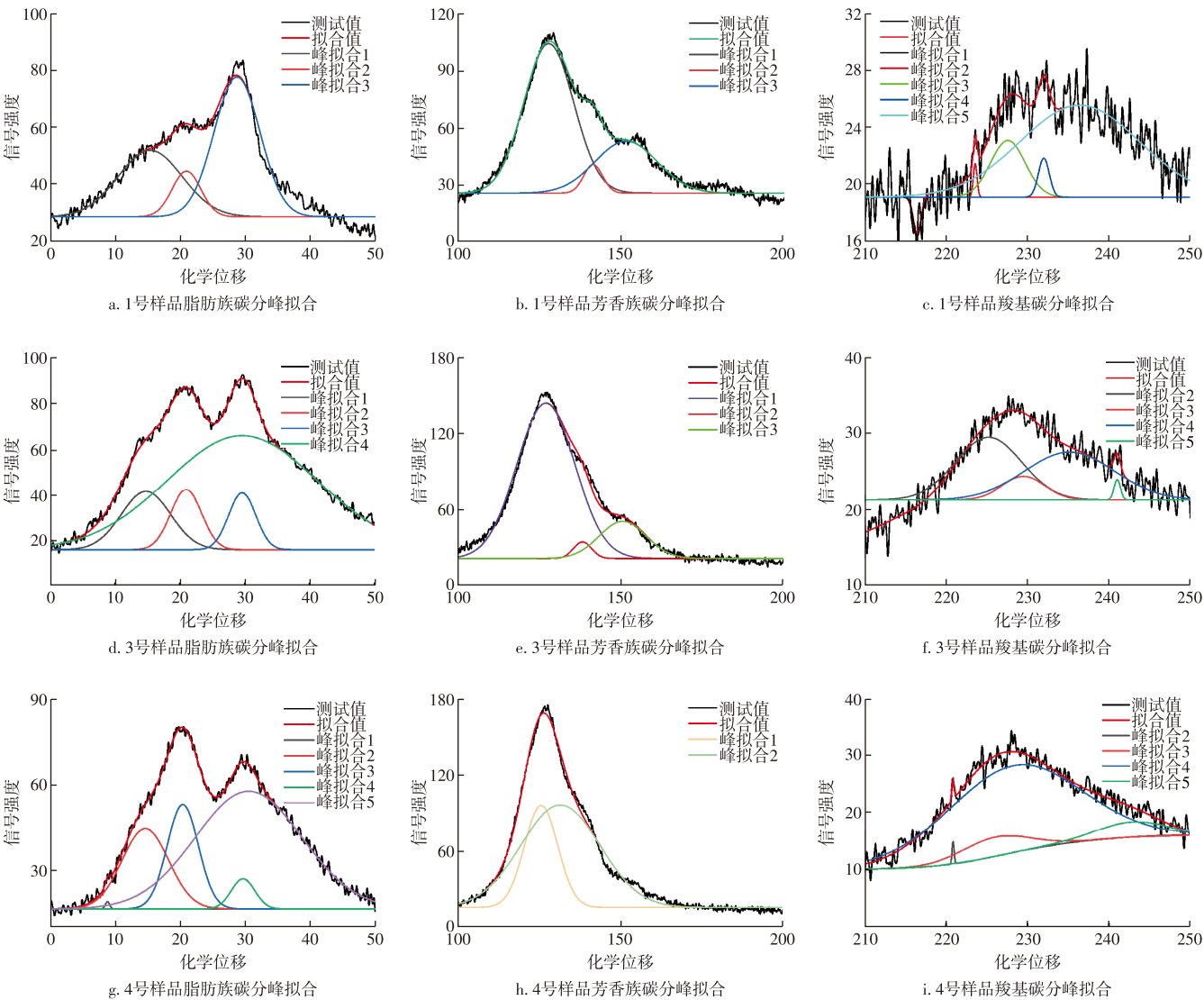


图6 新疆阜康低阶煤¹³C核磁共振分峰拟合结果

Fig. 6 Fitting results of ¹³C-NMR peaks for Fukang low-rank coal of Xinjiang

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,并对比已发表文献中煤分子化学结构^[17-19],确定低阶煤分子主体为由脂肪族碳链连接苯环、萘环构成的多孔链状结构,且含有羧基、羟基和吡咯等官能团。利用Materials Studio构建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1.60 g/cm³,对晶胞3个主方向施加周期性边界条件,采用NPT(等温等压)系综对该晶胞进行几何优化和分子动力学模拟,确保体系能量和密度处于平衡态,能量和密度演化曲线如图7b所示。其中,最低能量构型对应的低阶煤晶胞密度为1.24 g/cm³,处于新疆阜康区块低阶煤实际密度范围(1.20~1.45 g/cm³)

表1 新疆阜康低阶煤 ¹³C 核磁共振碳结构类型及相对含量

Table 1 Carbon structural types and relative contents of Fukang low-rank coal, Xinjiang, based on ¹³ C-NMR						
碳结构类型	脂肪族甲基	亚甲基	芳香族甲基	苯环	苯酚羟基	羧基
化学位移	13	22~29	30~32	110~132	132~150	220~250
1号样品相对含量/%	12.62	3.88	19.02	33.88	19.66	10.93
3号样品相对含量/%	5.54	11.24	19.56	30.50	20.95	12.21
4号样品相对含量/%	4.35	18.81	12.37	42.45	11.09	10.93
平均值/%	7.50	11.31	16.98	35.61	17.23	11.36

表2 新疆阜康低阶煤分子结构及数量

Table 2 Molecular structures and numbers of Fukang low-rank coal, Xinjiang							
名称	碳链	苯酚	萘环	苯环	羧基	醇羟基	吡咯
分子结构							
数量/个	22	9	3	3	6	6	3

内。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而成^[20-21],其原生孔隙为芳香层片之间或结构缺陷处形成的纳米级间隙,几何构型更接近平行板狭缝。进而利用 Crystal-Build 命令构建对称狭缝型孔隙模型^[22],设置晶胞尺寸为 3.5 nm×3.5 nm×10.0 nm,形

成具有 3 nm 真空层的狭缝型孔隙模型(图 7c、图 7d)。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,后续模拟中针对性分别设置 1、2、3 nm 的狭缝开度,系统研究孔隙由强限域向弱限域过渡的完整变化过程。

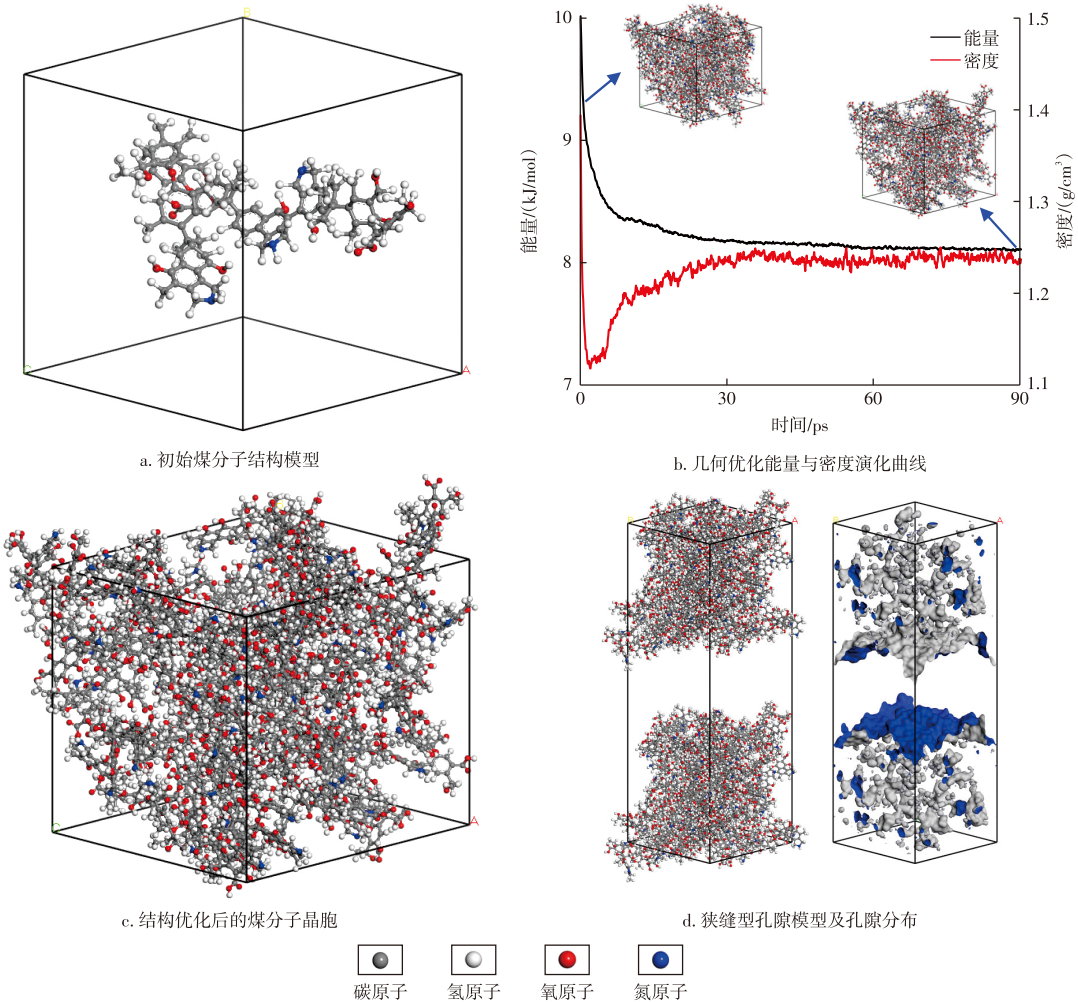


图7 新疆阜康低阶煤分子模拟及狭缝型孔隙模型

Fig. 7 Molecular simulation and slit-type pore model of Fukang low-rank coal, Xinjiang

2.2 模型验证

为验证本文建立的低阶煤分子的合理性(图8),对1 nm×1 nm×1 nm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(图8a)。同时,基于巨正则蒙特卡洛方法模拟分析0.1~10.0 MPa范围内

的甲烷等温吸附量,分子体系电荷参数设置选择力场分配(Forcefield assigned),模拟方法选择长程静电相互作用的计算方法组合(Ewald & Group),原子截断半径为0.125 nm,任务项为定压(Fixed Pressure),求解精度设置为中等(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验值具有较好一致性,最高误差小于6%,平均误差约4.83%,如图8b所示。

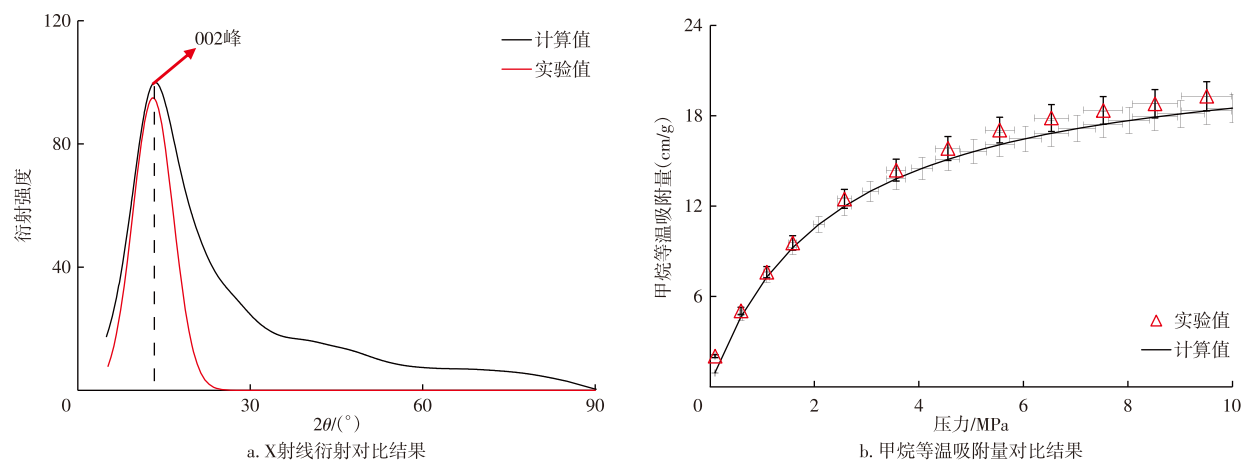


图8 新疆阜康低阶煤分子模型验证对比结果

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

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,分别构建宽度为1、2、3 nm的狭缝孔隙模型,采用巨正则蒙特卡洛(GCMC)方法对新疆阜康低阶煤中甲烷的吸附规律开展模拟分析。模拟压力和温度变化范围分别为0.1~10.0 MPa和308~368 K,力场函数采用第三版COMPASS凝聚态分子力场(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。该处理方式可能导致甲烷吸附量计算偏高,但所揭示的基本规律仍具重要的机理参考价值。

3.1 地层压力的影响

设置体系温度308 K,压力范围0.1~10.0 MPa,利用Peng-Robinson状态方程^[23]将压力转化为逸度用于开展GCMC模拟(表3),平衡时间为10⁴ ps,计算不同狭缝开度条件下的吸附构型、吸附势分布和甲烷纵向密度分布(图9—图10)。

图9和图10表明,狭缝开度对甲烷吸附行为有显著

表3 新疆阜康低阶煤模拟体系甲烷压力-逸度转换

Table 3 Methane pressure-fugacity conversion for simulation system of Fukang low-rank coal in Xinjiang

压力/MPa	逸度系数	逸度/MPa
0.1	0.999 9	0.099 99
1.0	0.989 7	0.989 70
5.0	0.952 9	4.764 50
10.0	0.915 7	9.157 00

影响。在1 nm的狭缝孔隙中,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,其密度峰值随压力升高而显著增加,从0.1 MPa下的0.12 g/cm³显著增至10.0 MPa下的0.24 g/cm³,表现为典型的微孔填充效应^[22]。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,在孔隙中心形成深势阱,驱动甲烷以高密度微孔填充方式吸附,密度呈单峰分布;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

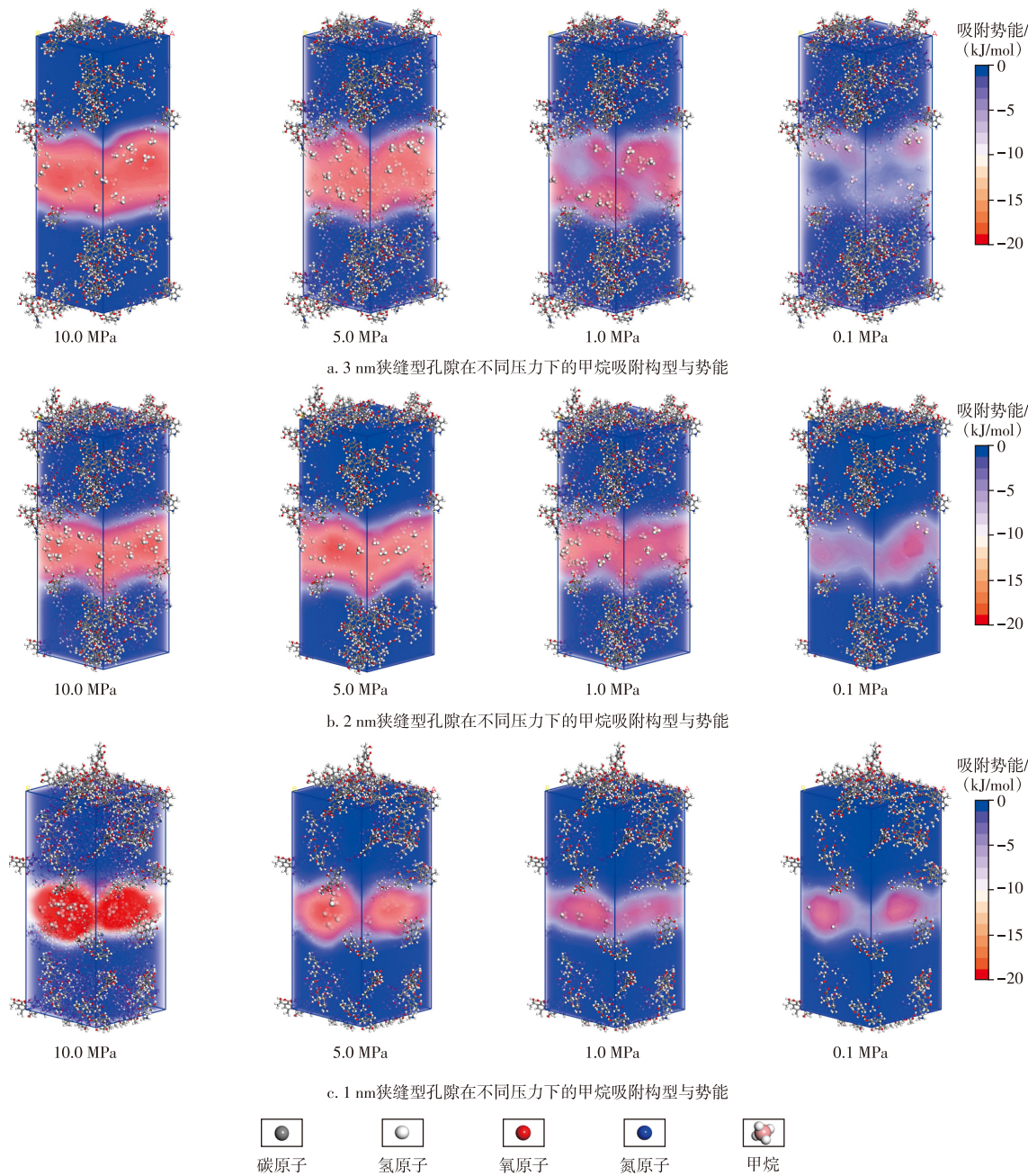


图9 新疆阜康低阶煤不同狭缝开度下地层压力对甲烷吸附构型与势能的影响

Fig. 9 Impact of formation pressure on methane adsorption configuration and potential energy under various slit apertures of Fukang low-rank coal, Xinjiang

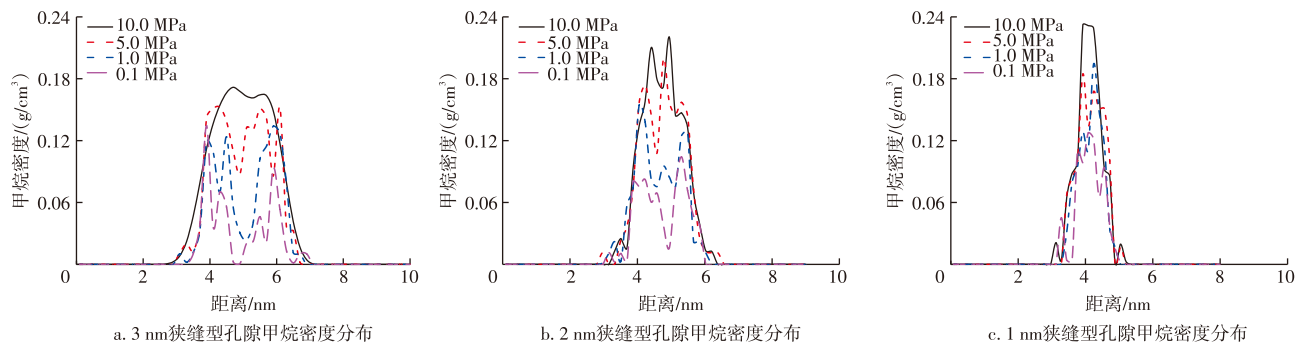


图10 新疆阜康低阶煤不同狭缝开度下地层压力对甲烷密度的影响

Fig. 10 Impact of formation pressure on methane density under various slit apertures of Fukang low-rank coal, Xinjiang

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^[24-25]。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”状态难以保持。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10.0 MPa,体系温度范围为308~368 K,平衡时间 10^4 ps,计算不同狭缝开度条件下的吸附构型、吸附势分布和甲烷纵向密度分布(图11—图12)。

在高压(10.0 MPa)条件下,随着温度由308 K升至

368 K,狭缝内吸附势能面峰值显著降低。这表明分子热运动动能增强导致吸附势阱变浅,削弱了甲烷分子与煤分子间的相互作用,进而促进了甲烷解吸。开度为1 nm的狭缝中心,甲烷密度峰值随温度升高逐渐降低,由308 K时的 0.24 g/cm^3 降至368 K时的 0.16 g/cm^3 ,密度曲线仍保持“单峰”形态,且数值远高于体相气体密度,这表明在强纳米限域效应下,即便温度升高,微孔内仍可吸附甲烷分子,但其吸附稳定性随狭缝开度增大进一步减弱;开度为3 nm狭缝中心,甲烷密度小于 0.1 g/cm^3 ,尽管微孔填充效应减弱,甲烷赋存仍由微孔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影响吸附-解吸动力学。协同采用“降压-扩孔-升温”组合工艺^[22],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,从而最大化提升新疆阜康低阶煤层中甲烷解吸率。

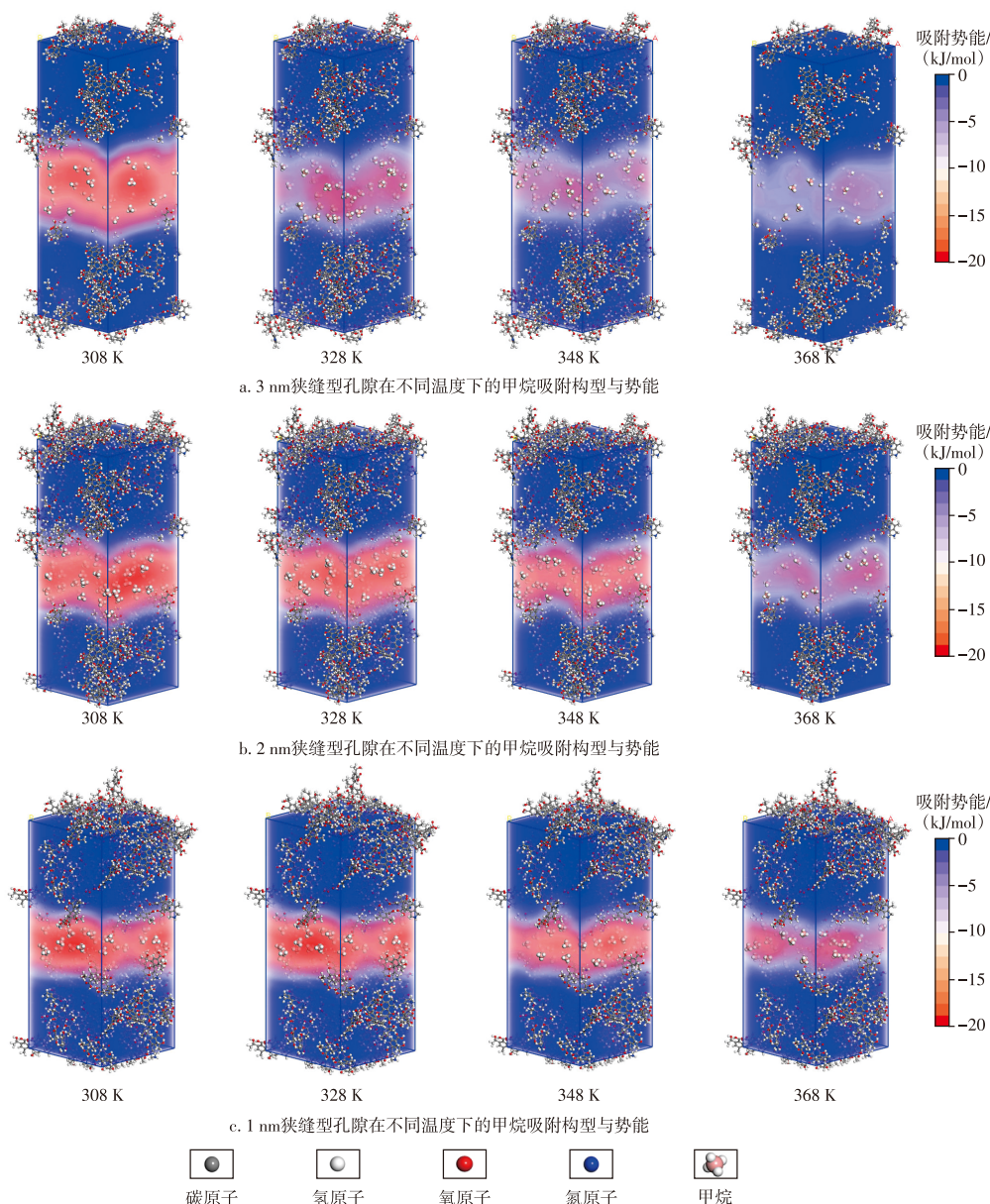


图11 新疆阜康低阶煤不同狭缝开度下地层温度对甲烷吸附势能的影响

Fig. 11 Impact of formation temperature on methane adsorption potential energy under varying slit apertures of Fukang low-rank coal, Xinjiang

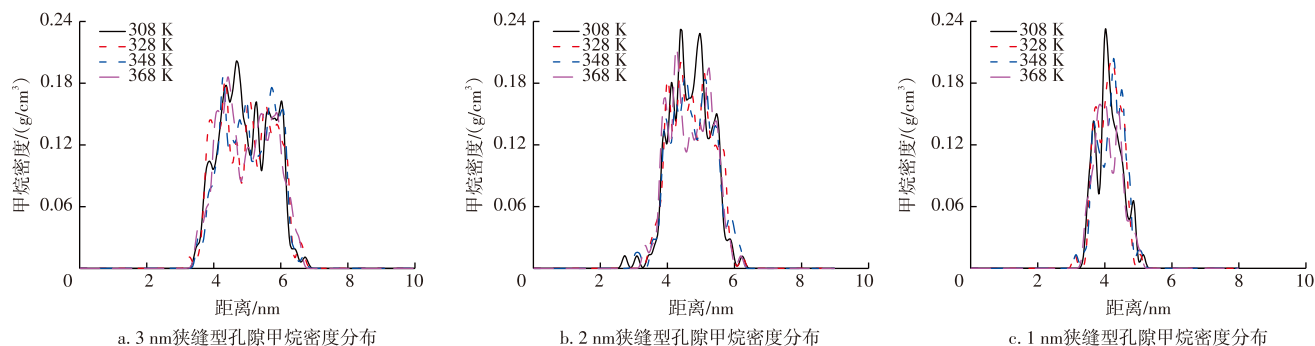


图12 新疆阜康低阶煤不同狭缝开度下地层温度对甲烷密度的影响

Fig. 12 Impact of formation temperature on methane density under various slit apertures of Fukang low-rank coal, Xinjiang

3.3 非等温吸附方程拟合

基于前文不同压力、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^[26]进行了参数拟合,参见式(2),其朗格缪尔压力和体积分别为 2.89 MPa 和 14.16 cm³/g。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。

$$Q_s = \frac{14.16p}{2.89 + p} \exp\left[\frac{0.0086(T_{ini} - T)}{1 + 0.0025p}\right] \quad (2)$$

式中: Q_s 为非等温吸附量,单位 cm³/g; p 为地层压力,单位 MPa; T_{ini} 为初始地层温度,单位 K; T 为地层温度,单位 K。

4 低阶煤中甲烷解吸规律研究

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、3 nm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位移、扩散系数、径向分布函数和吸附能分别满足下式^[27]:

$$M_{SD}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(|r_i(t) - r_i(0)|^2 \right) \quad (3)$$

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

$$g(r) = \frac{dN}{4\pi r^2 dr} \quad (5)$$

$$E_{AB} = E_{A+B} - E_A - E_B \quad (6)$$

式中: $M_{SD}(t)$ 为均方位移,单位 m²; N 为粒子数,单位个; dN 为距离 r 处 dr 对流内的粒子数,单位个; $r(t)$ 和 $r(0)$ 分别为 t 时刻和初始时刻粒子的位置,单位 m; t 为时间,单位 ps; D 为扩散系数,单位 m²/s; $g(r)$ 为径向分布函数; ρ 为粒子数密度,单位个/m³; r 为两种粒子间的距离,单位 m; dr 为径向距离的微分增量,单位 m; E_{AB} 为煤分子和甲烷的相互作用能,单位 kJ/mol; E_{A+B} 为吸附构型的体系总能量,单位 kJ/mol; E_A 和 E_B 分别为煤分子和甲烷的能量,单位 kJ/mol。

甲烷解吸过程强烈受限于狭缝开度。甲烷密度剖面(图13)显示,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 g/cm³,随解吸时间增加至 1 000 ps,密度峰值显著降至约 0.15 g/cm³,且分布趋于平缓,表明甲烷分子由吸附态向自由态转变。该过程在 3 nm 狭缝开度下密度衰减更快,说明狭缝开度越小,纳米限域效应越强,甲烷分子需克服更高的吸附能垒才能解吸^[28-29]。

均方位移(MSD)曲线线性拟合表明:3、2、1 nm 开度下的扩散系数分别为 64.7×10^{-10} 、 11.6×10^{-10} 、 7.5×10^{-10} m²/s,即开度越大,扩散能力越强,解吸速率越快(图14a)。1 000 ps 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)清晰地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 0.4 nm 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

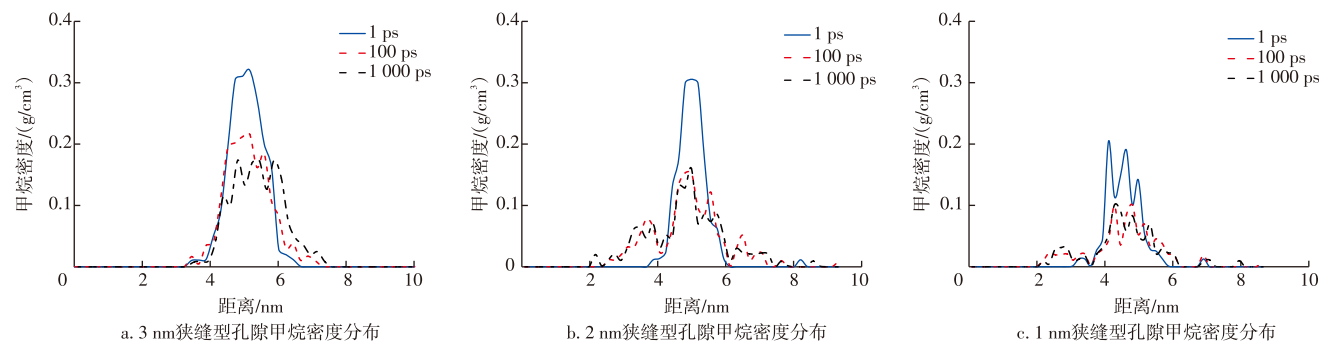


图13 新疆阜康低阶煤不同狭缝开度下降压解吸的甲烷密度的演化曲线

Fig. 13 Evolutionary curves of methane density during pressure reduction and desorption under varying slit apertures of Fukang low-rank coal, Xinjiang

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-1 882.80 kJ/mol下降至-2 426.72 kJ/mol,表现出显著的能量释放,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(100~1 000 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^[30-31]。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CO₂+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阶煤层气难动用、低产能的现状。

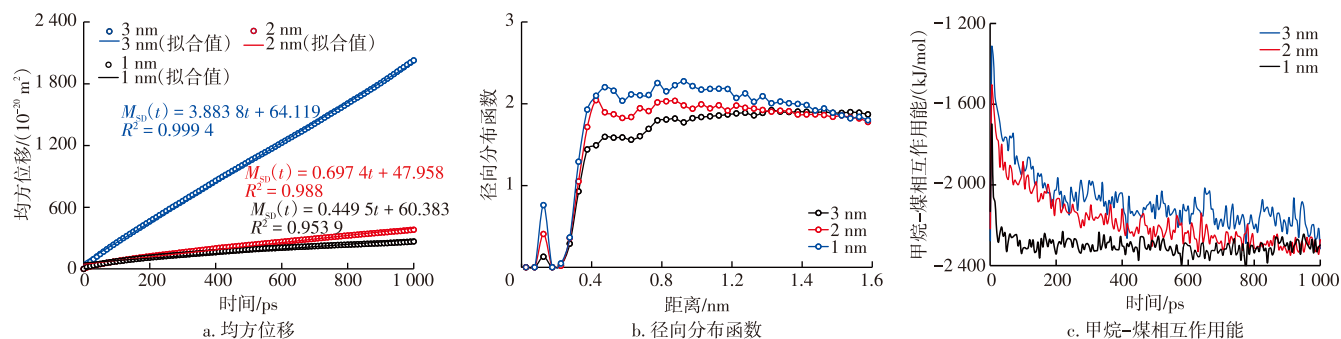


图14 新疆阜康低阶煤不同狭缝开度下降压解吸的甲烷动力学参数演化曲线

Fig. 14 Evolutionary curves of methane kinetic parameters during pressure reduction and desorption at different slit apertures of Fukang low-rank coal, Xinjiang

5 结论

1) 利用元素分析、X射线衍射、傅里叶变换红外光谱和¹³C核磁共振等表征了煤的分子式(C₁₀₀H₁₀₈O₁₆N₃)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族碳链连接苯环、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孔径: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,从而为甲烷解吸提供动能。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,此时狭缝中心甲烷密度最低约0.1 g/cm³,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) 1 nm开度的狭缝内,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,表现为扩散系数较低($7.5\times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$)、解吸滞后显著,仅依靠降压无法进一步促进甲烷解吸;而3 nm开度的狭缝内限域效应减弱,扩散系数显著提高($64.7\times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$),甲烷-煤分子相互作用能随解吸时间渐进下降,无明显解吸滞后现象。

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.
Sang Shuxun, Li Ruiming, Liu Shiqi, et al. Research progress and breakthrough directions of the key technical fields for large scale and efficient exploration and development of coalbed methane in Xinjiang [J]. Journal of China Coal Society, 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.
Li Ruiming, Zhou Zixin. Development status and thoughts on coalbed methane industry in Xinjiang[J]. Coal Geology & Exploration, 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): 3212-3238.
Huang Zhongwei, Li Guofu, Yang Ruiyue, et al. Review and development trends of coalbed methane exploitation technology in China[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(9): 3212-3238.
- [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(增刊1): 215-224.
Chen Jing, Huang Wenhui, Chen Yanping, et al. Evaluation of shale reservoir and its influencing factors in coal-bearing strata of Qinshui Basin[J]. Journal of China Coal Society, 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(增刊1): 154-159.
Chen Wenwen, Yang Yanhui, Wang Shengwei, et al. Study on water occurrence features and migration rules in high rank coalbed methane reservoir[J]. Coal Science and Technology, 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.
Cheng Yuanping, Hu Biao. Main occurrence form of methane in coal: micropore filling[J]. Journal of China Coal Society, 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.
Li Shugang, Zhou Yuxuan, Hu Biao, et al. Structural characteristics of adsorption pores in low-rank coals and their effects on methane adsorption performance[J]. Coal Geology & Exploration, 2023, 51(2): 127-136.
- [8] 周三栋,刘大锰,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.
Zhou Sandong, Liu Dameng, Cai Yidong, et al. Characterization and fractal nature of adsorption pores in low rank coal[J]. Oil & Gas Geology, 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.
Jia Tengfei, Wang Meng, Gao Xingyue, et al. Pore structure characteristics of low-rank coal reservoirs and evaluation of fractal models[J]. Natural Gas Geoscience, 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.
Li Qi, Wu Yong, Qiao Lei. Combined characterization of pore structure in deep medium-rank coal using mercury intrusion and liquid nitrogen adsorption methods and its pore fractal characteristics [J]. Petroleum Geology & Experiment, 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.
Chen Gang. The adsorption characteristics and affecting factors of deep low-rank coal in Cainan area of Junggar basin[J]. Coal Geology & Exploration, 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,2017,45(1): 170-179.
Wang Boyang, Qin Yong, Shen Jian, et al. Summarization of geological study on low rank coalbed methane in China[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(1): 170-179.
- [13] Fu S G, Wang L, Li S H, 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 C, Chong J K, Huo X T, 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 H, Bao Y, Hu Y L, 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 H, 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 M, Xiao Z M, 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 J, You X F, 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,赵振宇,虎建玲,等.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.
Xu Wanglin, Zhao Zhenyu, Hu Jianling, et al. Co-evolution mechanism of macromolecular structure and pore structure in deep coal rock: a case study of the Carboniferous Benxi Formation in Ordos Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2025, 46(10): 1892-1905.
- [20] Li T Z, Tan B, Yu J X, 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 C, Lei Z P, Li Z K, et al. Molecular structure characterization of low-medium rank coals via XRD, solid state ^{13}C NMR and FTIR spectroscopy[J]. Fuel, 2020, 268: 117038.

- [22] 郭建春, 张涛, 赵志红, 等. 沁水盆地南部高阶煤微孔填充效应及其扩孔—升温—CO₂置换解除机制[J]. 天然气工业, 2025, 45(7): 12–23.
- Guo Jianchun, Zhang Tao, Zhao Zhihong, et al. Micropore filling effect of high-rank coal in the southern Qinshui Basin and its pore expansion–temperature increase–CO₂ displacement release mechanism [J]. Natural Gas Industry, 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] Liu Y X, Hao C M, Wang Z Y, 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.
- [25] Yang Y H, Jin Y, Song H B, et al. Shape and size effects on adsorption performance of methane from pores in coal[J]. Energy, 2025, 318: 134814.
- [26] Liu X, Sang S, Zhou X, et al. Coupled adsorption–hydro–thermo–mechanical–chemical modeling for CO₂ sequestration and well production during CO₂–ECBM[J]. Energy, 2023, 262: 125306.
- [27] Hu H Q, Li Z W, Qiao X G, et al. Modification effect of supercritical CO₂ on coal microstructure and its influence on CH₄/CO₂ adsorption and diffusion[J]. Gas Science and Engineering, 2025, 141: 205669.
- [28] 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(增刊2): 1068–1078.
- Zhang Yugui, Chen Shiqiang, Zhang Mingjie, et al. A surface diffusion block coefficient and model about coal–adsorbed gas[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(S2): 1068–1078.
- [29] Zhang Y L, Liu J Y, Ding X P, 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.
- [30] 张遵国, 李丹丹, 陈毅, 等. 气体压力与粒径对煤CO₂动态扩散-吸附特征影响研究[J]. 矿业科学学报, 2024, 9(4): 493–503.
- Zhang Zunguo, Li Dandan, Chen Yi, et al. Effect of gas pressure and particle size on dynamic diffusion–adsorption characteristics of CO₂ in coal[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2024, 9(4): 493–503.
- [31] 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.

(编辑 郭群)