

煤与煤系气地质与勘查

煤层吸附气密度模型及气体吸附行为再认识

武守亚¹, 梁卫国^{1,2}

(1. 太原理工大学 原位改性采煤教育部重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 明确煤层吸附气密度是研究煤层气吸附特征及煤层气真实含气量的基础, 而现有吸附气密度计算方法未体现温度、压力的影响。鉴于此, 采用气体分子间、气固分子间相互作用势能理论, 构建了近壁面处气体密度非均匀分布模型, 进而获得了吸附厚度与吸附层数计算方程, 推导了吸附气密度计算模型, 从而建立了吸附量计算模型。所建模型的可靠性通过了分子动力学模拟结果以及吸附物理实验结果的验证。通过模型分析可知, 吸附气密度受气固相互作用强度、温度、压力的影响: 煤体对气体吸附能力越强, 气固相互作用强度越大, 近壁面处气体密度越大, 吸附气密度越大, 吸附层数越大; 距壁面 1 个分子层区域内为强吸附区域, 强吸附区域内吸附行为主控因素是气固相互作用; 距离孔隙壁面大于 1 个分子层吸附区域为弱吸附区域, 强吸附区域内吸附行为主控因素是外压作用。随着压力升高, 近壁面处气体密度增加, 且气体吸附过程为优先填充强吸附区域, 后填充弱吸附区域。吸附气密度与游离气密度均随压力升高而增大, 但吸附层数减小。过剩吸附量在吸附气密度与吸附层厚度的综合作用下随压力升高呈现下降或稳定趋势。吸附气密度与游离气密度、吸附层数、吸附量均随温度升高而呈现降低趋势。降压和增温能够有效解除距壁面大于 0.2 nm 范围内的吸附气, 然而距壁面小于 0.2 nm 范围内气体吸附行为唯一控制因素是气固相互作用, 通过减弱气固相互作用强度能够进一步增加气体解吸量。此外, 温度升高和压力增大引起气体吸附层数下降是深部煤层吸附气占比下降的原因。

关键词: 煤层气; 吸附气密度; 吸附模型; 气固相互作用; 吸附特征

中图分类号: 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2025)02-1109-12

Adsorbed gas density model and re-understanding of gas adsorption behavior in coal seam

WU Shouya¹, LIANG Weiguo^{1,2}

(1. Key Laboratory of In-situ Property-improving Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Clarifying the adsorbed gas density of coal seam is the basis of studying the adsorption characteristics and the real gas content of coalbed methane, but the existing calculation methods of adsorbed gas density do not reflect the influence of temperature and pressure. Based on the analysis of the potential energy of gas intermolecular interaction and gas-solid molecular interaction, a non-uniform distribution model of gas density near the wall was constructed, and then the calculation equations of adsorption thickness and adsorption layer number were obtained. Then the calculation model of adsorbed gas density was derived, and corresponding adsorption model was established. The reliabilities of the proposed

收稿日期: 2024-08-07 策划编辑: 郭晓炜 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13225/j.cnki.jecs.2024.0942

基金项目: 国家自然科学基金联合基金资助项目(U22A20167); 山西省基础研究计划青年科学资助项目(202103021223074); 山西省回国留学人员科研资助项目(2022-058)

作者简介: 武守亚(1991—), 男, 山东省阳谷县人, 讲师。E-mail: wushouya@tyut.edu.cn

通讯作者: 梁卫国(1972—), 男, 山西省孟县人, 教授, 博士生导师。E-mail: liangweiguo@tyut.edu.cn

引用格式: 武守亚, 梁卫国. 煤层吸附气密度模型及气体吸附行为再认识[J]. 煤炭学报, 2025, 50(2): 1109-1120.

WU Shouya, LIANG Weiguo. Adsorbed gas density model and re-understanding of gas adsorption behavior in coal seam[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(2): 1109-1120.



移动阅读

models have been verified by molecular dynamic simulation results and adsorption experimental results. The analysis results show that the adsorbed gas density is greatly affected by gas-solid interaction strength, pressure, and temperature. The stronger the gas adsorption capacity of coal, the greater the gas-solid interaction strength, the higher the gas density near the wall, the higher the adsorbed gas density, and the larger the adsorbed layer number. The region with 1 molecular layer thickness away from the wall is the strong adsorption region, and the main factor affecting the adsorption behavior in this region is gas-solid interaction; the region with more than 1 molecular layer thickness away from the wall is the weak adsorption region, and the main factor affecting the adsorption behavior in this region is external pressure. The gas density near the wall increases with the pressure ascending, and the gas adsorption process is to fill the strong adsorption region first and then to fill the weak adsorption region. Adsorbed gas density and free gas density both increase with the increase of pressure, but the adsorbed gas molecular layers' number will decrease. The excess adsorption capacity shows a decreasing or stable trend with the ascent of pressure, as a result of the combined action of adsorbed gas density and molecular layers' number. With the temperature increasing, adsorbed gas density, free gas density, adsorbed gas molecular layers' number and thickness, and the absolute and excess adsorption capacity all show a downtrend, but the gas density in the range of 0.2 nm near the wall is less affected by temperature. Therefore, assisted by the desorption methods of reducing pressure and rising temperature, reducing the intensity of gas-solid interaction can further reduce the gas absolute adsorption capacity. In addition, the decrease in gas adsorption layers' number caused by the effect of rising temperature and increased pressure is the reason for the decline in the proportion of adsorbed gas in deep coal seams.

Key words: coalbed methane; adsorbed gas density; adsorption model; gas-solid interaction; adsorption characteristics

0 引 言

煤中甲烷以吸附形式存在于煤中的比例高于80%^[1-2],准确评估煤中吸附气含量是煤层气地质评价及高效开发的重要依据^[3-6]。煤中甲烷吸附量一般采用体积法或者重量法的吸附实验获得,但实验中得到的吸附量代表过剩吸附量,与实际的绝对吸附量不同。根据吉布斯吸附理论,绝对吸附量与过剩吸附量的关系如图1所示:绝对吸附量表示为过量吸附量与甲烷吸附气密度的函数,即可采用气体吸附实验测量的过量吸附量结合吸附模型和吸附气密度进行计算获得^[7-9]。因此,确定甲烷绝对吸附量的关键在于确定煤层原位条件下甲烷吸附气密度。

目前获取吸附气密度的方法有:①估算甲烷吸附气密度,其值等于或液态甲烷密度(0.421 g/cm³)^[10],甲烷的范德华密度(0.373 g/cm³)^[11],或Ozawa方程估算^[12];②截距法(最大甲烷密度法),即通过线性拟合吉布斯表面过量吸附与游离气甲烷密度之间曲线下降阶段,拟合直线在x轴上的截距为甲烷吸附气密度^[13];③数学拟合方法,即以吸附气密度或体积为参数,采用包含吸附气密度的校正吸附模型拟合过量等温吸附数据,以确定甲烷吸附气密度拟合结果^[14];④核磁共振方法,即将核磁共振(NMR)技术直接测量甲烷中的氢信号转化为吸附量,并通过氦气测量总孔隙体积以确定吸附空间,然后根据吸附量和吸附空间计算吸附气密度^[15]。对于不同的吸附气密度计算

方法,各专家进行了大量研究。刘操等^[16]认为相比于液相密度法和模型拟合法,采用截距法确定气源岩中的甲烷吸附气密度更合理可靠。张明杰等^[17-18]研究发现采用Langmuir三元模型法描述超临界甲烷在煤岩中的吸附气密度比液相密度法和截距法更为恰当。CHENG等^[1]分析了多种吸附气密度计算方法,并提出以0.36 g/cm³为吸附气密度的理论上限标准。WANG等^[8]采用拟合优度和拟合能否获得合理的绝对吸附量两个标准评价了液态甲烷密度或范德华密度、截距法和实验吸附量数据拟合这3种吸附气密度计算方法,认为实验吸附量数据拟合是最合理获得吸附气密度的方法。上述4种吸附气密度计算方法,或将吸附气密度视为定值,或依赖于实验数据拟合,对于不同温度、压力条件下吸附气密度的变化缺乏科学理论依据^[19-20]。采用分子动力学模拟等分子仿真手段,进行密度积分方法成为获得吸附气密度的第5种方法,即通过分子仿真获得孔隙表面到孔隙中心的气体密度分布,通过积分获得吸附气密度,但面临着计算量大、不便于工程化应用的困难。陈掌星等^[21]采用局部密度函数理论计算了页岩纳米孔隙甲烷密度剖面曲线及吸附气密度,但未给出吸附气密度显式模型。MIAO等^[22]基于局部密度函数和大正则蒙特卡洛分子模拟研究了CO₂在有机纳米孔中的存储密度。ZHU^[23]、LIU^[7]、SONG^[24]等采用分子动力学模拟方法发现吸附气密度受压力、温度、孔径和几何形状等多种因素的影响。此外,分子动力学模拟结果显示在孔

隙近壁面处气体密度具有非均匀分布特征, 并非图1右图所示的吸附区域内气体密度均匀。目前的吸附气密度理论计算方法无法反映气体密度非均匀分布特征。因此, 需建立吸附气密度机理模型, 用以阐释温度、压力等因素对吸附气密度的作用机制及对吸附行为的影响。

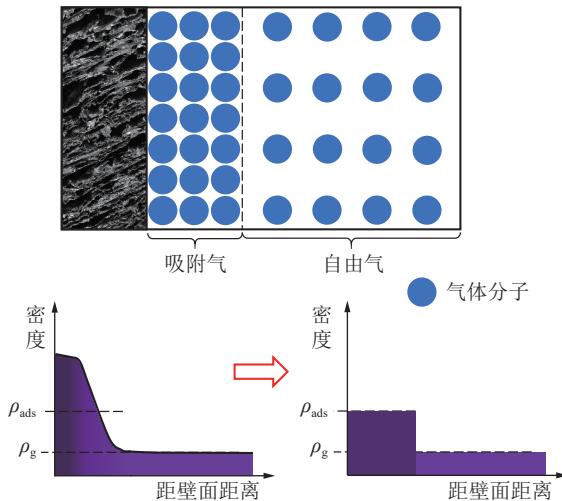


图1 煤体表面气体吸附示意图^[25]

Fig.1 Schematic diagram of gas adsorption on solid surface of coal^[25]

为构建吸附气密度计算方法, 笔者采用分子间相互作用理论, 分析气体分子间和气固分子间相互作用势能, 构建近壁面处气体密度非均匀分布模型, 进而获得吸附厚度与吸附层数计算方程, 推导并给出吸附气密度计算模型, 并通过所建模型探讨不同条件下煤层气吸附特征。

1 吸附气密度模型

为便于获取煤层中甲烷吸附气密度模型, 在此做以下假设: 忽略分子极化和分子结构改变的现象; 固体表明为理想表面, 即固体分子为均匀分布; 忽略固体表面对气体分子平动、转动等动能影响。

气体分子间相互作用力采用范德华力模型进行描述, 即分子间相互作用势能^[26]为:

$$\omega(r) = -C/r^n \quad (1)$$

式中: C 为范德华相互作用参数, $\text{J}\cdot\text{m}^6$; r 为相互作用的两个气体分子间距离, m ; n 为键能数。对于范德华力, 分子间相互作用的键能数为 6。气体分子间相互作用势能 μ 可表示为:

$$\mu = \int_{\sigma}^{\infty} \omega(r) \rho 4\pi r^2 dr = -4\pi C \rho / (n-3) \sigma^{n-3} = -\frac{4\pi C \rho}{3\sigma^3} \quad (2)$$

式中, ρ 为气体分子数密度, $1/\text{m}^3$; σ 为气体分子直径,

m 。因此, 对于不受固体表面影响的游离气体分子间相互作用势能 μ_{gg0} 为

$$\mu_{gg0} = -\frac{4\pi C \rho_g}{3\sigma^3} \quad (3)$$

式中: ρ_g 为游离气体分子数密度, $1/\text{m}^3$, 可由气体状态方程计算获得。气体分子数密度与气体密度可通过气体摩尔质量与阿伏伽德罗常数进行相互转换。对于有限大小的气体分子, 根据玻尔兹曼分布定律对上式进行修正, 可得游离气体分子势能 μ_{gg} 为:

$$\mu_{gg} = -\frac{4\pi C \rho_g}{3\sigma^3} + kT \ln \left(\frac{1}{1/\rho_g - V_m} \right) = -\frac{4\pi C \rho_g}{3\sigma^3} + kT \ln \left(\frac{1}{1/\rho_g - 1/\rho_m} \right) \quad (4)$$

式中: k 为玻尔兹曼常数, $1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; T 为温度, K ; V_m 为气体分子体积, 其值等于 $4\pi\sigma^3/3$; σ 表示气体分子有效直径, m 。为便于求解, V_m 采用 $1/\rho_m$ 表示。

吸附现象是由于气体分子在固体表面吸着, 是气固相互作用的宏观表现。因此, 在孔隙近壁面处气体分子势能不仅与气体分子间相互作用有关, 同时也受到与固体分子相互作用影响, 如图2所示。

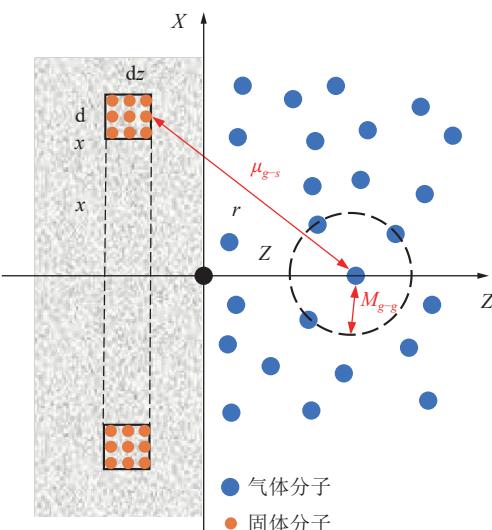


图2 气固相互作用示意

Fig.2 Schematic diagram of the gas-solid molecular interaction on the solid surface

因此, 距离壁面 Z 处的气体分子相互作用势能由两部分组成: 气体分子间相互作用势能 μ_{ggZ} 和气固分子间相互作用势能 μ_{gs} 。气体分子间相互作用势能由式(3)所示, 其中气体分子数密度是关于距离 Z 的函数。

如图1, 取固体壁面上半径为 x , 宽度为 dx , 厚度为 dz 的环形单元体。当固体分子数密度为 ρ_s 时, 环

形单元体中固体分子数为 $2\pi\rho_s x dx dz$ 。气固分子间相互作用势能由范德华分子间相互作用势能函数表示,如式(1)所示。因此,距离壁面 Z 处,气固分子间相互作用势能 μ_{gs} 可表示为:

$$\mu_{gs} = -2\pi C' \rho_s \int_{z=Z}^{z=\infty} dz \int_{x=0}^{x=\infty} \frac{x}{(z^2 + x^2)^{n/2}} dx = -\frac{\pi C' \rho_s}{6Z^3} \quad (5)$$

式中: C' 为气固分子间范德华相互作用参数, $J \cdot m^6$ 。范德华相互作用参数可由London方程计算获得。因此,距离壁面 Z 处的气体分子间相互作用总势能 $\mu(Z)$ 为:

$$\mu(Z) = \mu_{ggZ} + \mu_{gs} = -\frac{4\pi C \rho_Z}{3\sigma^3} - \frac{\pi C' \rho_s}{6Z^3} \quad (6)$$

式中, ρ_Z 表示距离壁面 Z 处气体分子数密度; μ_{ggZ} 表示距离壁面 Z 处气体分子间相互作用势能。

对于有限大小的气体分子,根据玻尔兹曼分布定律,距离壁面 Z 处气体分子总势能为:

$$\mu(Z) = -\frac{4\pi C \rho_Z}{3\sigma^3} - \frac{\pi C' \rho_s}{6Z^3} + kT \ln\left(\frac{1}{1/\rho_g - 1/\rho_m}\right) \quad (7)$$

由于煤的吸附表面存在吸附位点,理想极端情况下气体分子在固体表面不存在紧密排布现象,如图3所示。因此,吸附气体分子势能需进一步修正:

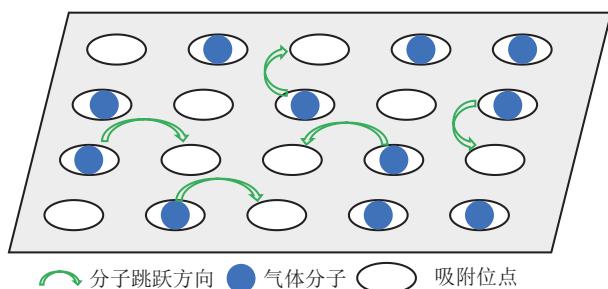


图3 固体表面吸附位点示意图

Fig.3 Schematic diagram of gas adsorption site on the solid surface

进行反换元可得:

$$\rho_Z = \frac{\rho_g}{\frac{\rho_g}{\rho_{adsm}} + \exp\left\{\frac{kT}{4\mu_{gg0}} - \sqrt{\frac{k^2 T^2}{16\mu_{gg0}^2} - \frac{kT}{2\mu_{gg0}} \ln\left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_m}\right) - \frac{\mu_{gs}}{2\mu_{gg0}}}\right\}} \quad (14)$$

结合式(3)和式(5)可得近壁面处气体密度分布 ρ_Z 表达式为:

$$\rho_Z = \frac{\rho_g}{\frac{\rho_g}{\rho_{adsm}} + \exp\left[-\frac{3kT\sigma^3}{16\pi C\rho_g} + \sqrt{\frac{9k^2 T^2 \sigma^6}{256\pi^2 C^2 \rho_g^2} + \frac{3kT\sigma^3}{8\pi C\rho_g} \ln\left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_m}\right) - \frac{C' \rho_s \sigma^3}{16C\rho_g Z^3}}\right]} \quad (15)$$

基于吸附区域气体密度大于游离气密度的特征,根据气体密度分布函数获得吸附层厚度 δ 计算式:

$$\mu(Z) = -\frac{4\pi C \rho_Z}{3\sigma^3} - \frac{\pi C' \rho_s}{6Z^3} + kT \ln\left(\frac{1}{1/\rho_g - 1/\rho_{adsm}}\right) \quad (8)$$

式中, ρ_{adsm} 表示吸附气体最大分子数密度, $1/m^3$ 。

同一孔隙内吸附气体与游离气体的温度和压力条件相等,根据相平衡条件可得,吸附气体分子与游离气分子势能相等,即:

$$\begin{aligned} \mu(Z) = \mu_{gg} &= -\frac{4\pi C \rho_Z}{3\sigma^3} - \frac{\pi C' \rho_s}{6Z^3} + kT \ln\left(\frac{1}{1/\rho_Z - 1/\rho_{adsm}}\right) = \\ &- \frac{4\pi C \rho_g}{3\sigma^3} + kT \ln\left(\frac{1}{1/\rho_g - 1/\rho_m}\right) \end{aligned} \quad (9)$$

化简可得:

$$\mu_{gg0} \left(\rho_Z / \rho_g - 1 \right) + \mu_{gs} + kT \ln\left(\frac{1 - \rho_g / \rho_m}{\rho_g / \rho_Z - \rho_g / \rho_{adsm}} \right) = 0 \quad (10)$$

为求解上式超越函数,令 $x = \rho_g / \rho_Z$,则上式可简化为:

$$\begin{aligned} \mu_{gg0} (1/x - 1) + \mu_{gs} + kT \ln(1 - \rho_g / \rho_{max}) - \\ kT \ln(x - \rho_g / \rho_{adsm}) = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

在 x 取值(0,1]范围,(1/x-1)可由 $2[\ln(x-\rho_g/\rho_{adsm})]^2$ 等效替换,拟合结果显示相关系数大于0.95。因此,上式进一步简化为:

$$2\mu_{gg0} \ln^2(x - \rho_g / \rho_{adsm}) + \mu_{gs} + kT \ln(1 - \rho_g / \rho_{max}) - \\ kT \ln(x - \rho_g / \rho_{adsm}) = 0 \quad (12)$$

求解上式可得:

$$x = \frac{\rho_g}{\rho_{adsm}} + \exp\left\{\frac{kT - \sqrt{k^2 T^2 - 8\mu_{gg0} [\mu_{gs} + kT \ln(1 - \rho_g / \rho_{max})]}}{4\mu_{gg0}}\right\} \quad (13)$$

$$\delta = \sigma \left[-\pi C' \rho_s \left/ \left[6\sigma^3 kT \ln \left(\frac{1/1.01 - \rho_g/\rho_{adsmax}}{1 - \rho_g/\rho_{max}} \right) + 16\pi C \rho_g \ln^2 \left(\frac{1}{1.01} - \frac{\rho_g}{\rho_{adsmax}} \right) \right] \right)^{\frac{1}{3}} \right. \quad (16)$$

则, 吸附分子层数 N_{ads} 为:

$$N_{ads} = \left[-\pi C' \rho_s \left/ \left[6\sigma^3 kT \ln \left(\frac{1/1.01 - \rho_g/\rho_{adsmax}}{1 - \rho_g/\rho_{max}} \right) + 16\pi C \rho_g \ln^2 \left(\frac{1}{1.01} - \frac{\rho_g}{\rho_{adsmax}} \right) \right] \right)^{\frac{1}{3}} \right. \quad (17)$$

因此, 吸附气密度 ρ_{ads} 由 $(0, \delta]$ 范围内气体密度函数积分获得:

$$\rho_{ads} = \frac{\int_0^\delta \rho_Z dZ}{\delta} \quad (18)$$

由于密度分布 ρ_Z 表达式为复杂函数, 无法获得其积分原函数。因此, 采用微积分原理进行求解式(18), 获得吸附层厚度 δ 范围内气体密度平均值。

从而, 煤孔隙表面单位面积上气体绝对吸附量 m_{ads} 由下式计算获得:

$$m_{ads} = \delta \rho_{ads} \quad (19)$$

根据过剩吸附定义(如图1所示), 过剩吸附量 m_{ex} 可表示为:

$$m_{ex} = \delta (\rho_{ads} - \rho_g) \quad (20)$$

2 模型讨论及吸附行为分析

2.1 模型验证

1) 气体密度分布特征。采用孔隙近壁面处气体密度的分子动力学模拟结果验证气体密度分布模型(式(15))的可靠性。Mosher等^[27]采用巨正则蒙特卡洛模拟方法模拟了298 K, 1 MPa条件下9 nm石墨孔内甲烷密度分布曲线。在此, 取距离固体壁面5 nm范围内的密度曲线作为其他密度分布模型的验证曲线。采用式(15)模拟计算同等条件下距离壁面5 nm范围内甲烷密度分布曲线, 模拟所需基本参数如表1所示。模型模拟结果与分子动力学模拟结果对比如图4所示。由图可知, 对于远离壁面的游离气密度, 模型模拟误差在5%以内, 即模型能够很好的模拟孔隙中游离气密度。由式(15)可知, 当Z较大时, 由于 $\rho_g \ll \rho_m$ 且 $\rho_g \ll \rho_{adsmax}$, 等式右边分母部分约等于1, 等式可简化为 $\rho_Z = \rho_g$, 因此模型在模拟远离壁面气体密度时可简化为游离气密度。在近壁面区域内, 模型能够很好的模拟气体密度随着与壁面距离减小而急剧增大的趋势。随着与壁面距离的减小, 分子动力学模拟结果显示在距壁面0.48 nm处气体密度急剧上升, 即吸附区域与游离区域界限约在0.48 nm, 而模拟结果

显示气体密度在0.5 nm处气体密度急剧上升, 即模型计算近壁面处吸附区域厚度的模拟误差为4%。此外, 分子动力学模拟结果显示在近壁面极小范围内气体密度急剧下降, 其原因是固体分子与气体分子间的排斥力作用。式(15)中未引入气固分子间排斥力的影响, 将在未来工作中进一步完善。分子间斥力(短程作用力)作用范围小, 仅在近壁面处极小范围内发挥作用, 对较大范围内气体密度分布影响较小。因此, 式(15)可有效模拟近壁面处气体密度非均匀分布特征, 以及在固体壁面作用下气体密度增加的特征。

表1 吸附气密度模型计算所需基本参数

Table 1 Basic parameters used in model validation

参数	取值
气体分子直径 σ/nm	0.385
气体摩尔质量 $M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	16
理想气体常数 $R/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	8.314
阿伏伽德罗常数 N_A/mol^{-1}	$6.022\ 140\ 76 \times 10^{23}$
玻尔兹曼常数 $k/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$	$1.380\ 649 \times 10^{-23}$
范德华参数(气-气) $C/\text{J} \cdot \text{m}^6$	1×10^{-79}
范德华参数(气-固) $C'/\text{J} \cdot \text{m}^6$	20×10^{-79}
固体分子数密度 ρ_s/m^{-3}	5.6×10^{29}
温度 T/K	300/320/350
压力 P/MPa	0.1/0.5/1/2/5/10

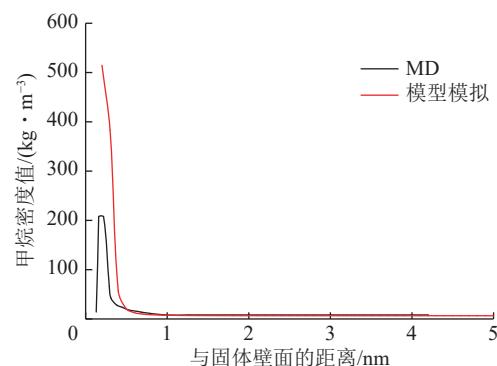


图4 近壁面处甲烷密度分布曲线对比图

Fig.4 Comparison of methane density distribution curves near the solid surface

2) 气体吸附特征。采用体积法测得的煤样中甲烷过剩吸附量的实验结果与该模型模拟计算结果进行对比^[4]。煤样为淮南矿区的刘庄矿 LZ 煤样, 镜质组反射率为 0.73%, 试验温度为 24 ℃。试验获得煤样甲烷过剩吸附量结果与模型模拟计算结果对比如图 5a 所示。对比结果显示: 该模型能够有效拟合甲烷在煤中的吸附, 而在低压条件下模拟误差较大, 其原因是低压范围内游离态甲烷密度较低, 模型中吸附层界定为游离态甲烷密度 1.01 倍范围, 因此模型计算吸附层范围较大, 过剩吸附量的计算值偏大。

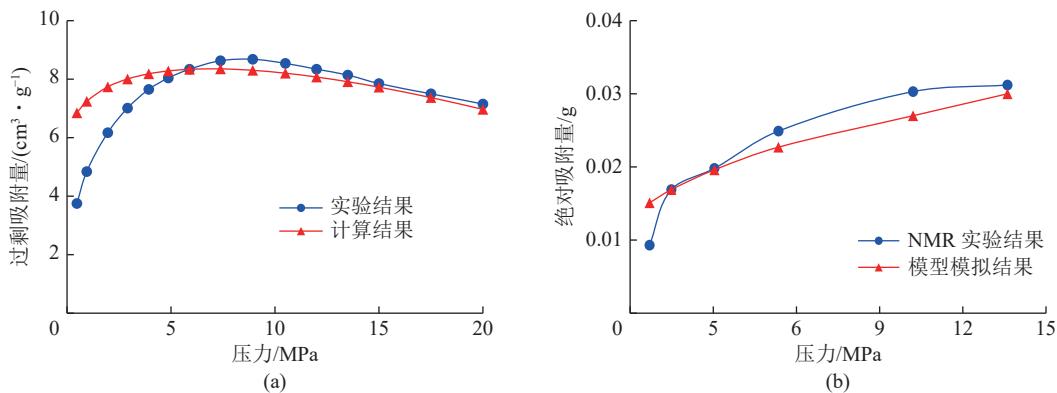


图 5 物理实验结果与模型模拟结果对比图

Fig.5 Comparison between physical experiment results and model simulation results

2.2 气固相互作用强度

气体吸附行为的直观表现为在孔隙近壁面处气体密度明显高于游离气体密度, 其本质原理是固体表面对气体的吸引作用。因此, 气固分子间相互作用强度是影响气体吸附行为的关键因素: 气固分子间相互作用强度较强, 气体吸附量较大; 气固分子间相互作用强度较弱, 气体吸附量较小。研究表明甲烷吸附量与煤级呈正相关关系^[28-30], 因此气固相互作用强度可间接反映不同煤级的吸附能力。在本模型中, 气固分子间相互作用强度由气固分子间范德华相互作用参数 C' 表征。分别模拟压力 1 MPa, 温度 297K 条件下, 不同气固分子间相互作用强度 ($C'=1, 2, 5, 10, 20 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$) 下近壁面处甲烷密度分布特征, 如图 6 所示。首先, 由图可明显看出, 随着气固相互作用强度的增加, 近壁面处吸附气体密度呈现增加趋势。此外, 当前条件下, 在气固分子间相互作用强度为 $1 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时, 近壁面处密度最大值为 $490 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 而在气固分子间相互作用强度大于 $2 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时, 近壁面处密度最大值为 $517 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。即, 当气固分子间相互作用强度较小时, 固体表面无法吸附充足的气体分子, 因此随着气固相互作用强度的增加, 近壁面处气体密度最大值增加。当气固分子间相互作用强度

采用核磁共振技术测得的煤样中甲烷绝对吸附量的实验结果与该模型模拟计算结果进行对比^[15], 以验证该模型的准确性。煤样镜质组反射率为 0.84%, 孔隙表面积为 $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$, 试验温度为 25 ℃。绝对吸附量模型模拟计算结果与核磁共振实验结果对比如图 5b 所示。对比结果显示, 该模型能够有效拟合甲烷在煤中的吸附。在小于 1 MPa 范围内, 模型模拟误差偏大, 其原因是: 低压范围内游离态甲烷密度较低, 模型中吸附层界定为游离态甲烷密度 1.01 倍范围, 因此模型计算吸附层范围较大, 绝对吸附量计算值较大。

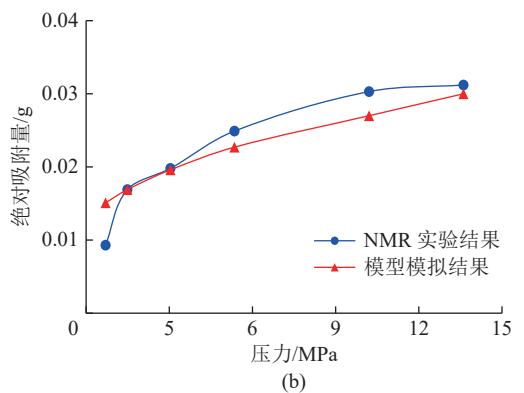


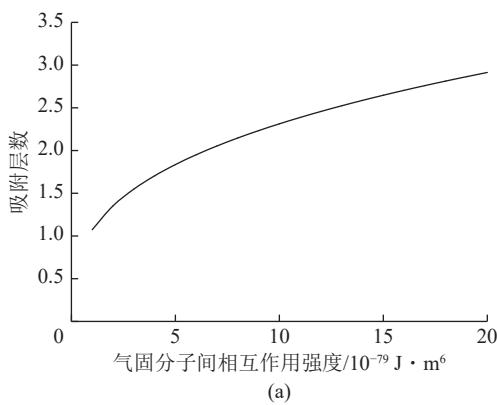
图 6 不同气固相互作用强度条件下近壁面处
气体密度分布曲线

Fig.6 Gas density distribution curves near the solid surface under different strength of gas-solid interaction

大于时 $2 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时, 固体表面吸附了充足的气体分子, 但由于吸附位点数目有限, 随着气固相互作用强度的增加, 近壁面处气体密度最大值不再增加而维持定值。值得注意的是, 不同气固相互作用强度条件下, 距离孔隙壁面 0.4 nm(约 1 个气体分子大小) 范围内气体密度均较大, 即在近壁面 1 个气体分子层厚度内气体密度较大, 可视为强吸附区域; 距离固体壁面大于 1 个气体分子层厚度, 且气体密度大于游离气体

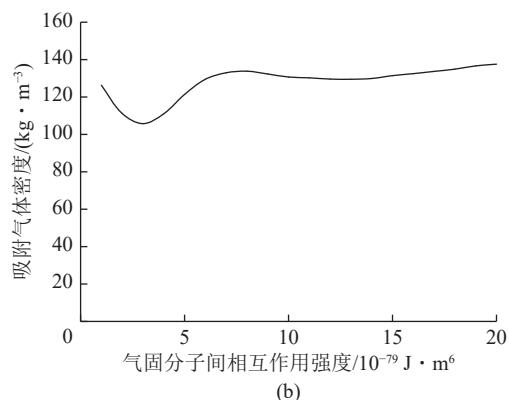
密度的区域为弱吸附区域。

其次,与固体壁面距离越近的位置,气体密度值越大,且呈现突增的趋势。气体密度增长点(即气体密度突增的空间位置)随着气固分子间相互作用强度的增加而增大。换而言之,气固相互作用强度越强,固体表面气体吸附层数越大。根据方程17可得不同气固相互作用强度条件下气体吸附层数,模拟结果如图7a所示。当气固分子间相互作用强度为 $1 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时,气体吸附层数为1,即单层吸附行为。



(a)

随着气固相互作用强度的增加,气体吸附层数增加,气体吸附行为表现为多层吸附行为:当气固分子间相互作用强度为 $20 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时,气体吸附层数为2.9。气固分子间相互作用强度可间接反映出不同煤体对气体吸附能力:气体与煤体之间相互作用强度越大,煤体对气体吸附能力越强。同等温压条件下,吸附能力弱的煤体中气体吸附为单层吸附行为,而吸附能力强的煤体中气体吸附为多层吸附行为,可根据气固分子间相互作用强度进行初步判断。



(b)

图7 不同气固相互作用强度条件下气体吸附层数和吸附气体密度

Fig.7 Adsorbed gas layers' number and density under different strength of gas-solid interaction

进一步根据方程18模拟计算不同气固相互作用强度条件下吸附气体密度值,结果如图7b所示。由图可知,当气固分子间相互作用强度由 $10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 增大至 $3 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 过程中,固体表面吸附气体密度呈现降低趋势;当气固分子间相互作用强度大于 $3 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时,固体表面吸附气体密度随着气固分子间相互作用强度的增加呈现先增加后稳定的趋势。产生此现象的原因可由不同气固相互作用强度条件下近壁面处气体密度分布曲线分析可知:如图6所示,近壁面处气体密度随着气固相互作用强度的增加而增加,且大于游离气体密度的区域范围增大,而不同气固相互作用强度条件下气体密度曲线的斜率并不相同。当气固分子间相互作用强度由 $10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 增大至 $3 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时,距离壁面0.2 nm范围内气体密度增量有限,而在0.2~0.3 nm范围内气体密度大幅增加。因此,虽然近壁面处气体密度随着气固相互作用强度的增加而增加,但吸附气占据空间增大,因此吸附气密度呈现微弱趋势。当气固分子间相互作用强度为 $5 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时,距离壁面0.1 nm范围内气体密度达到最大吸附气体密度值,距离壁面0.4 nm处气体密度达到 11.4 kg/m^3 ;当气固分子间相互作用强度为 $10 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时,距离壁面0.2 nm范围内气体密度达到最大吸附气体密度值,距离壁面0.4 nm处气体密度

达到 19.7 kg/m^3 。由此可知,气体分子吸附固体表面过程为:优先填充强吸附区域,后填充弱吸附区域,其机理是固体壁面对气体分子的吸引势能随着与壁面距离的增加而减弱。

根据方程(19)和方程(20)模拟计算不同气固相互作用强度条件下固体壁面单位面积上气体绝对吸附量与过剩吸附量,如图8所示。由图可知,固体壁面单位面积上气体绝对吸附量与过剩吸附量均随着气固相互作用强度的增加而增大,且气固相互作用强度越大,气体绝对吸附量与过剩吸附量之差越大。根

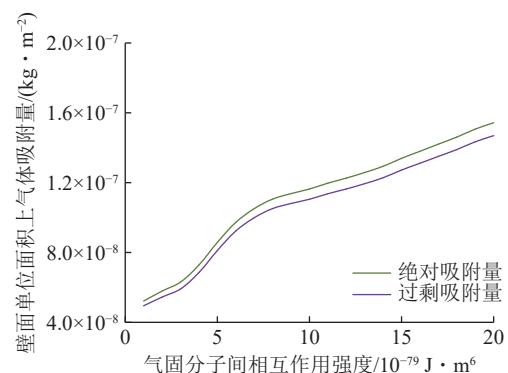


图8 不同气固相互作用强度条件下固体壁面单位面积上气体绝对吸附量与过剩吸附量

Fig.8 Absolute adsorption and excess adsorption of gas under different strength of gas-solid interaction

据方程 20 可知, 气体绝对吸附量与过剩吸附量之差为吸附层厚度与游离气体密度之积, 而气固相互作用强度越大, 吸附层厚度越大。因此, 气固相互作用强度较大时, 气体过剩吸附量与绝对吸附量的偏差较大, 吸附行为趋向于多层吸附。

2.3 压力和温度

2.3.1 压力

采用近壁面处气体密度分布模型(方程 15), 模拟温度 298K、不同压力条件下近壁面处甲烷气体密度分布曲线, 如图 9 所示。由图可明显看出, 随着压力的增加, 游离气密度增加, 同时吸附气密度也随之增加。在低压条件下, 强吸附区域内气体密度依然较大, 且随着压力的增加逐渐增加; 在高压条件下, 弱吸附区域内气体密度逐渐增大。此外, 在压力逐渐升高过程中, 强吸附区域内(距离孔隙壁面 0.4 nm 范围)气体密度最大值均可达到吸附气密度最大值, 而弱吸附区域内气体密度虽然有所增大, 但低于吸附气密度最大值; 换而言之, 随着压力的降低, 强吸附区域内气体密度下降程度较小, 而弱吸附区域内气体密度下降明显。由此可知, 强吸附区域内气体吸附行为的主控因素是气固相互作用, 而弱吸附区域内气体吸附行为的主控因素是外压作用。值得注意的是, 不同压力条件下近壁面 0.2 nm 范围内气体密度相等, 即不受压力的影响, 这表明气固相互作用是近壁面 0.2 nm 范围内气体吸附行为的唯一控制因素。

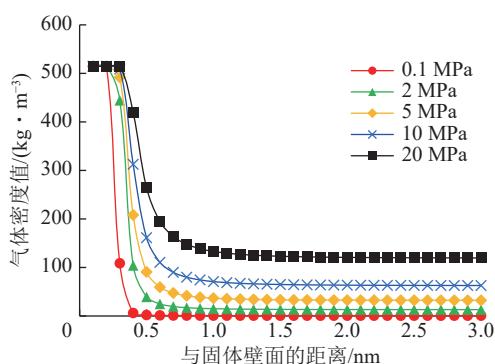


图 9 不同压力条件下近壁面处气体密度分布曲线

Fig.9 Gas density distribution curves near the solid surface under different pressure conditions

根据方程 17 模拟计算不同压力条件下气体吸附层数, 模拟结果如图 10a 所示。气体吸附层数随着压力的增加而逐渐降低, 产生此现象原因可从气体密度分布规律角度分析: 由图 9 可知, 弱吸附区域内气体吸附的主控因素是外压作用, 且压力的增加使得游离气密度增加, 因此弱吸附区域内气体密度与游离气密度更加接近, 从而吸附区域减弱。气体吸附层数随着

压力的增加而降低的规律, 从吸附机理上揭示了深部煤层游离气占比增加这一现象的内在原因, 即煤层埋深增加, 地层压力及孔隙压力增加, 吸附层数减小, 孔隙内吸附气体所占空间减小, 因此游离气占比增加。进一步采用方程(18)和经典气体状态方程分别计算不同压力条件下吸附气体密度和游离气体密度, 如图所示图 10b。游离气体密度和吸附气体密度随着压力的增加呈现增加趋势, 且压力越高, 吸附气体密度与游离气体密度的差值越大。然而, 吸附层数随着压力的增加而减小, 吸附层厚度相应减小。根据方程(20), 过剩吸附量与吸附层厚度、吸附气体密度与游离气体密度的差值相关。

不同压力条件下固体表面单位面积上气体绝对

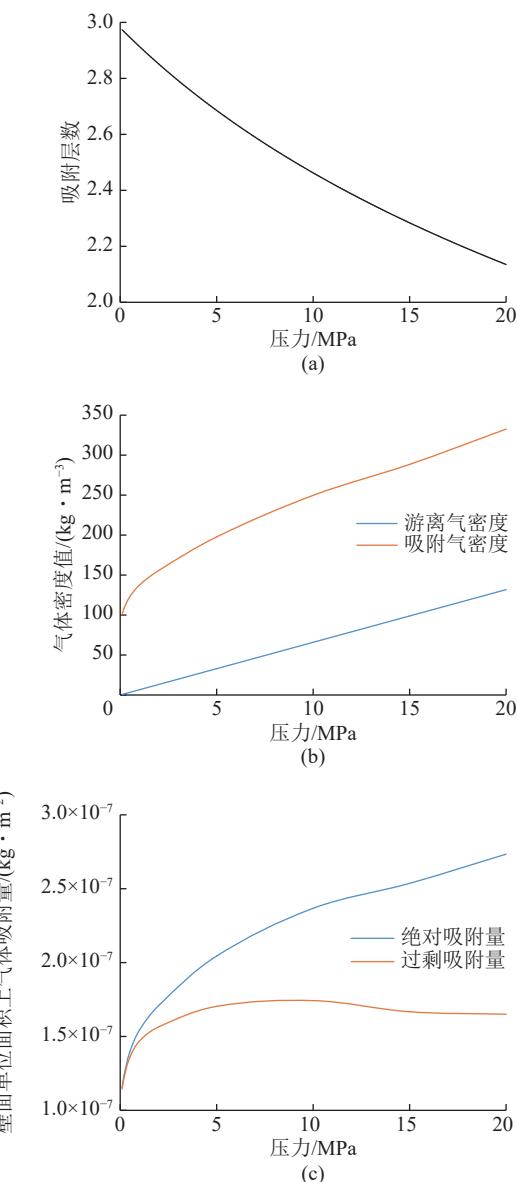


图 10 不同压力条件下气体吸附特征

Fig.10 Gas adsorption characteristics under different pressure conditions

吸附量和过剩吸附量如图10c所示。由图可明显得出,随着压力的增加,固体壁面上气体绝对吸附量增加,且呈现对数增加趋势,而过剩吸附量先增加后趋于稳定,甚至略微降低趋势。在低压条件下,绝对吸附量与过剩吸附量相差较小,其原因是:绝对吸附量与过剩吸附量之差等于吸附层厚度与游离气密度之积,而低压条件下游离气密度较低且吸附层厚度变化较小,因此低压条件下绝对吸附量与过剩吸附量相差较小。在高压条件下,随着压力的增加,吸附气体密度增加,绝对吸附量增加,而过剩吸附量在吸附层厚度、吸附气体密度与游离气体密度之差的综合作用下呈现较为稳定或下降的变化趋势。

2.3.2 温度

温度对近壁面气体密度分布的影响如图11所示。相对于压力影响,温度对气体密度的影响较小。游离气密度随着温度增加而降低,且近壁面处吸附区域内气体密度也随温度增加而降低,然而近壁面0.2 nm范围内气体密度不受温度的影响,即近壁面0.2 nm范围内气体仅受气固相互作用影响。升高温度可有效降低吸附气密度,从而达到吸附气解吸的目的,但近壁面处依然存在一定区域内的气体依然难以解吸。结

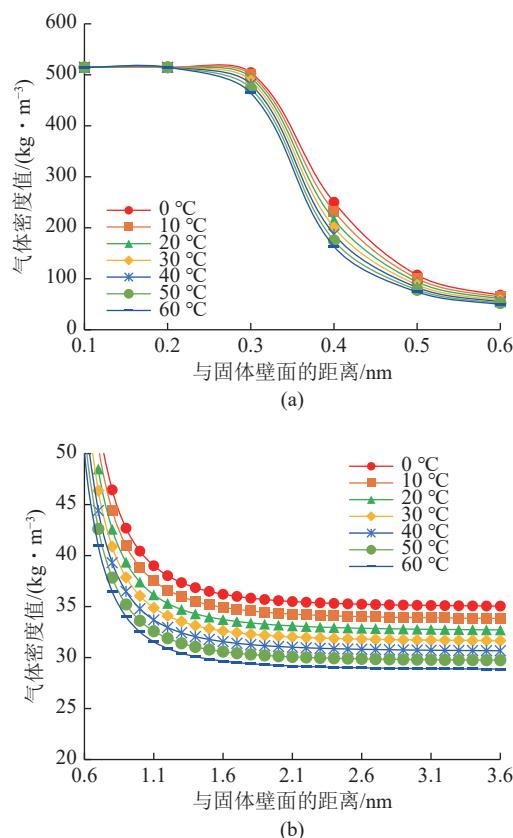


图11 不同温度条件下近壁面处气体密度分布曲线

Fig.11 Gas density distribution curves near the solid surface under different temperature conditions

合压力影响可知,近壁面0.2 nm范围内气体吸附行为的唯一控制因素是气固相互作用,降低压力和升高温度均难以使其有效解吸,而近壁面大于0.2 nm区域内吸附气体的吸附行为受到外在温度和压力的影响,可通过降低压力和升高温度实现有效解吸。因此,通过改变固体表面吸附能力,降低气固相互作用强度进一步增加气体解吸量。

根据吸附层数方程、吸附气密度方程、吸附量计算方程分别模拟计算不同温度条件下气体吸附特征,如图12所示。吸附层数随着温度的增加而降低,吸

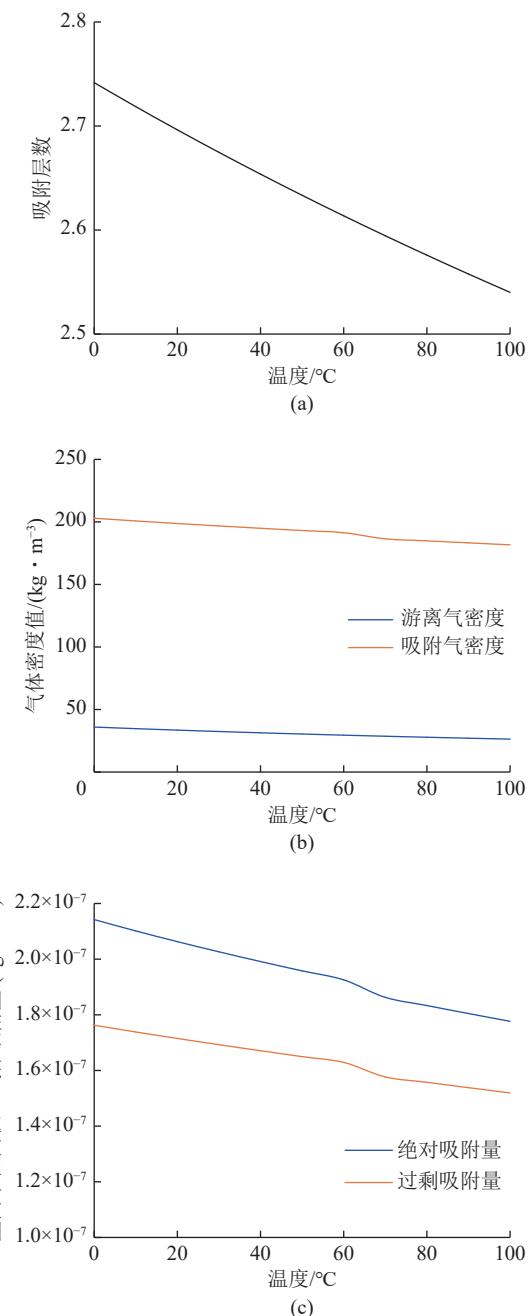


图12 不同温度条件下气体吸附特征

Fig.12 Gas adsorption characteristics under different temperature conditions

附层厚度相应降低。游离气密度与吸附气密度均呈现缓慢降低趋势,但随温度下降,吸附气密度下降速率大于游离气密度下降速率。从而,根据吸附量计算方程,过剩吸附量呈现降低趋势。同时,绝对吸附量也随着温度的增加而降低。

2.3.3 埋深

以地温梯度 $3.5\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$,压力梯度为 $1.0\text{ MPa}/100\text{ m}$ 为依托,研究对比不同埋深条件下煤层甲烷吸附特征的不同,模拟结果如图12所示。由模拟结果可明显看出,随着埋深的增加,温度和压力相应增大

的条件下,甲烷在煤中的吸附层数呈现降低趋势。虽然游离气密度与吸附气密度值均随着煤层埋深的增加而增大(如图13b所示),但吸附层数呈现降低趋势。随着埋深的增加,气体绝对吸附量增加,而过剩吸附量呈现降低趋势。结合过剩吸附量计算方程可知,过剩吸附量随着埋深增加而呈现降低趋势的主要原因是吸附层数的减小。此外,吸附层数减小,则吸附层厚度降低,因此在深部煤层中吸附气占比下降,而游离气占比增加,即造成此现象的原因是升温增压作用引起气体吸附层数下降。

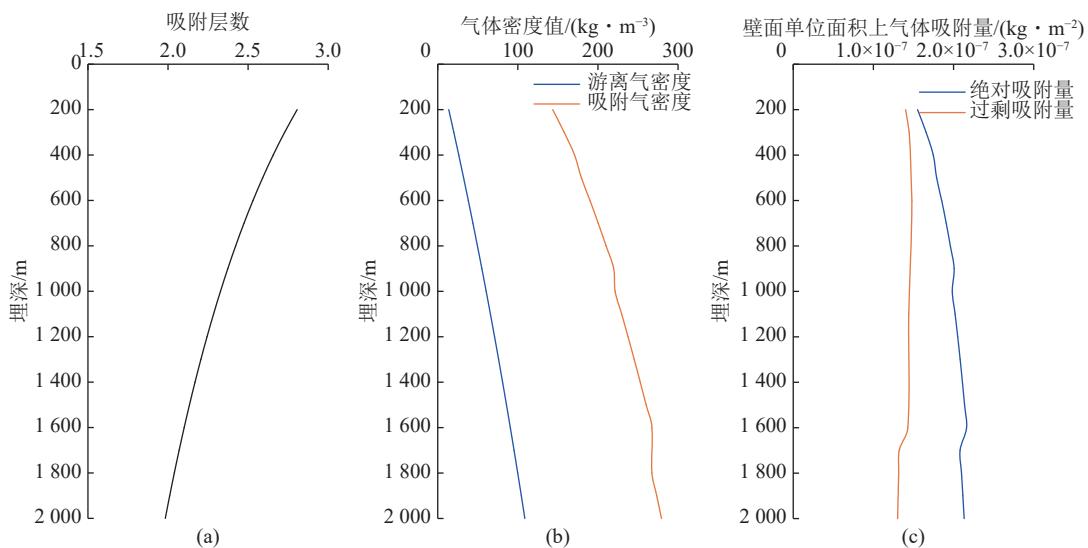


图13 不同煤层埋深下气体吸附特征

Fig.13 Gas adsorption characteristics under different coal seam burial depths

3 结 论

1)媒体对气体吸附能力越强,气固相互作用强度越强,近壁面气体密度越大;距壁面1个气体分子层区域内为强吸附区域(对于甲烷吸附,其尺寸为 0.4 nm),而大于1个气体分子层的吸附区域为弱吸附区域。随着气固相互作用强度增大,气体吸附层数增加:当气固分子间相互作用强度小于 $10^{-79}\text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时气体吸附行为为单层吸附,当气固分子间相互作用强度大于 $10^{-79}\text{ J} \cdot \text{m}^6$ 时气体吸附行为为多层吸附。

2)随着气固相互作用强度增大,距壁面越近的位置气体密度优先达到密度最大值。气体分子吸附固体表面过程是优先填充强吸附区域,后填充弱吸附区域。气固相互作用强度越大,过剩吸附量与绝对吸附量的偏差越大,吸附行为趋向于多层吸附。

3)近壁面气体密度随着压力降低而降低,但强吸附区域内气体密度下降程度较小,而弱吸附区域内气体密度下降明显。强吸附区域气体吸附行为主控因素是气固相互作用强度,而弱吸附区域气体吸附行为

主控因素是外压作用。气体吸附层数随着压力的增加而逐渐降低,因此深部煤层高压条件下游离气占比增加。

4)游离气体密度和吸附气体密度随着压力的增加呈现增加趋势。高压条件下,过剩吸附量随着压力增加呈现较为稳定或下降的变化趋势,是降低的吸附层厚度、增大的吸附气体密度与游离气体密度之差的综合作用。

5)温度升高,吸附气密度与游离气密度、吸附层厚度、绝对吸附量和过剩吸附量均降低,但近壁面 0.2 nm 范围内气体密度下降程度较小。近壁面大于 0.2 nm 吸附区域内气体解吸可通过降低压力和升高温度实现,而通过改变固体表面吸附能力能够进一步增加气体解吸量。温度升高和压力增大引起气体吸附层数下降是深部煤层吸附气占比下降的原因。

参考文献(References):

- [1] CHENG X X, CHENG Y P, WANG C H, et al. Calculation methods on methane adsorption phase density in coal: A critical review and

- new insights[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144778.
- [2] 聂志宏, 徐凤银, 时小松, 等. 鄂尔多斯盆地东缘深部煤层气开发先导试验效果与启示[J]. 煤田地质与勘探, 2024, 52(2): 1–12.
NIE Zhihong, XU Fengyin, SHI Xiaosong, et al. Outcomes and implications of pilot tests for deep coalbed methane production on the eastern margin of the Ordos Basin[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2024, 52(2): 1–12.
- [3] 秦勇, 郑长东, 王博洋, 等. 基于等温吸附曲线的煤储层产气潜力定量评价: 以黔北地区长岗矿区为例[J]. *天然气工业*, 2018, 38(9): 40–47.
QIN Yong, ZHENG Changdong, WANG Boyang, et al. Quantitative evaluation on the gas production potential of coal reservoirs based on isothermal adsorption curves: A case study of the Changgang Field, northern Guizhou, China[J]. *Natural Gas Industry*, 2018, 38(9): 40–47.
- [4] 刘会虎, 范正谱, 徐宏杰, 等. 煤层甲烷吸附相密度、吸附模型、吸附机理的再认识[J]. 煤炭学报, 2023, 48(10): 3806–3817.
LIU Huihu, FAN Zhengpu, XU Hongjie, et al. Recognition of adsorption phase density, adsorption model, and adsorption mechanism of CH_4 in coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(10): 3806–3817.
- [5] 毋亚文, 潘结南. 煤层甲烷等温吸附拟合模型[J]. 煤炭学报, 2017, 42(S2): 452–458. WU Yawen, PAN Jienan. Fitting model of isothermal adsorption of coal seam methane[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(S2): 452–458. [核对英文翻译]
- [6] 师素珍, 赵康, 高维旭, 等. 复杂煤层 CO_2 -ECBM 的地质主控因素评价及有利区优选[J]. 绿色矿山, 2024(2): 160–168.
SHI Suzhen, ZHAO Kang, GAO Weixu, et al. Evaluation of geological controlling factors of CO_2 -ECBM in complex coal seams and optimization of favorable areas[J]. *Journal of Green Mine*, 2024(2): 160–168.
- [7] LIU Y L, LI H A, TIAN Y Y, et al. Determination of the absolute adsorption/desorption isotherms of CH_4 and $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ on shale from a nano-scale perspective[J]. *Fuel*, 2018, 218: 67–77.
- [8] WANG Y, CHENG H F, HU Q H, et al. Adsorption of methane onto mudstones under supercritical conditions: Mechanisms, physical properties and thermodynamic parameters[J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(1): 34–47.
- [9] 李勇, 徐立富, 张守仁, 等. 深煤层含气系统差异及开发对策[J]. 煤炭学报, 2023, 48(2): 900–917.
LI Yong, XU Lifu, ZHANG Shouren, et al. Gas bearing system difference in deep coal seams and corresponded development strategy[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(2): 900–917.
- [10] ZHOU S W, XUE H Q, NING Y, et al. Experimental study of supercritical methane adsorption in Longmaxi shale: Insights into the density of adsorbed methane[J]. *Fuel*, 2018, 211: 140–148.
- [11] GENSTERBLUM Y, MERKEL A, BUSCH A, et al. High-pressure CH_4 and CO_2 sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 118: 45–57.
- [12] OZAWA S, KUSUMI S, OGINO Y. Physical adsorption of gases at high pressure. IV. An improvement of the Dubinin-Astakhov adsorption equation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976, 56(1): 83–91.
- [13] 自助补缺
CLARKSON C R, HAGHSHENAS B. Modeling of supercritical fluid adsorption on organic-rich shales and coal[C]//SPE Unconventional Resources Conference-USA. SPE, 2013: ■■■
- [14] WANG Y, LIU L F, SHENG Y, et al. Investigation of supercritical methane adsorption of overmature shale in Wufeng-Longmaxi Formation, southern Sichuan basin, China[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(3): 2078–2089.
- [15] LIU D M, YAO Y B, CHANG Y H. Measurement of adsorption phase densities with respect to different pressure: Potential application for determination of free and adsorbed methane in coalbed methane reservoir[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137103.
- [16] 刘操, 张玉贵, 贾天让, 等. 气源岩吸附试验的机理及吸附特征新认识[J]. 煤炭学报, 2019, 44(11): 3441–3452.
LIU Cao, ZHANG Yugui, JIA Tianrang, et al. New interpretation of adsorption test mechanism and adsorption law for gas source rock[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(11): 3441–3452.
- [17] 张明杰, 杨明鑫, 闫江伟, 等. 超临界状态下中高阶变质煤吸附甲烷特性研究[J]. 中国安全科学学报, 2021, 31(8): 53–61.
ZHANG Mingjie, YANG Mingxin, YAN Jiangwei, et al. Study on supercritical methane adsorption characteristics of coal with medium and high rank[J]. *China Safety Science Journal*, 2021, 31(8): 53–61.
- [18] 张明杰, 刘浩, 贾天让, 等. 颗粒煤超临界态甲烷吸附相密度特征研究[J]. 煤田地质与勘探, 2021, 49(5): 105–113.
ZHANG Mingjie, LIU Hao, JIA Tianrang, et al. Adsorption phase density characteristics of supercritical methane of granular coal[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(5): 105–113.
- [19] 董银涛, 鞠斌山, 刘楠楠. 页岩甲烷高压等温吸附模型评价与改进[J]. 煤炭学报, 2020, 45(9): 3208–3218.
DONG Yintao, JU Binshan, LIU Nannan. Evaluation and improvement of high-pressure isothermal adsorption model for methane in shale[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(9): 3208–3218.
- [20] 端祥刚, 胡志明, 高树生, 等. 页岩高压等温吸附曲线及气井生产动态特征实验[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(1): 119–127.
DUAN Xianggang, HU Zhiming, GAO Shusheng, et al. Shale high pressure isothermal adsorption curve and the production dynamic experiments of gas well[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(1): 119–127.
- [21] 陈掌星, 冯东, 吴克柳, 等. 页岩气有机质和无机质吸附能力定量表征[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2023, 47(5): 65–75.
CHEN Zhangxing, FENG Dong, WU Keliu, et al. Quantification of adsorption capacity of organic and inorganic matter in shale[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2023, 47(5): 65–75.
- [22] MIAO F, WU D, CHEN X T, et al. CO_2 storage in organic nanopores with varying widths: Molecular simulation and simplified local density model[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 907: 168024.
- [23] ZHU X Y, ZHAO Y P. Atomic mechanisms and equation of state of methane adsorption in carbon nanopores[J]. *The Journal of Physical*

- Chemistry C, 2014, 118(31): 17737–17744.
- [24] SONG W H, YAO J, MA J S, et al. Grand canonical Monte Carlo simulations of pore structure influence on methane adsorption in micro-porous carbons with applications to coal and shale systems[J]. Fuel, 2018, 215: 196–203.
- [25] TANG X, RIPEPI N, LUXBACHER K, et al. Adsorption models for methane in shales: Review, comparison, and application[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(10): 10787–10801.
- [26] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and surface forces[M]. 3rd ed. Burlington, MA: Academic Press, 2011.
- [27] MOSHER K, HE J J, LIU Y Y, et al. Molecular simulation of methane adsorption in micro- and mesoporous carbons with applications to coal and gas shale systems[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 109: 36–44.
- [28] 刘金融. 云南东南部低煤阶煤层气吸附扩散规律及控制机理[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2017. LIU Jinrong. Adsorption and diffusion law and control mechanism of low rank coalbed methane in southeastern Yunnan[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2017. [核对英文翻译]
- [29] 孟召平, 刘珊珊, 王保玉, 等. 不同煤体结构煤的吸附性能及其孔隙结构特征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(8): 1865–1870. MENG Zhaoping, LIU Shanshan, WANG Baoyu, et al. Adsorption capacity and its pore structure of coals with different coal body structure[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(8): 1865–1870.
- [30] SHEN J, QIN Y, FU X H, et al. Study of high-pressure sorption of methane on Chinese coals of different rank[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2015, 8(6): 3451–3460.