您可能感兴趣的文章、专题:

- 盘点《煤炭学报》2020年热点论文
 - 《煤炭学报》2021年第1期
 - "新锐科学家"专题

1

- "深部岩体力学与开采理论"专题
- "煤加工与洁净化工技术"专题
- "黄河流域矿区生态保护与可持续发展"专题
- "煤矿热动力灾害防控技术与装备"专题
- "煤矿快速智能掘进理论与技术"专题
- "煤系天然气聚集理论与勘探开发技术"专题
- "低品质煤浮选过程强化"专题

第46卷第2期 2021年 2月

煤与煤系气地质与勘查

沁水盆地南部无烟煤大分子结构模型及其 含甲烷力学性质

张 彬^{1,2,3},曾凡桂^{2,4},王德璋³,康官先⁵,张晓雨¹,康天合¹

(1. 太原理工大学 原位改性采矿教育部重点实验室,山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 矿业工程学院,山西 太原 030024; 3. 山西晋城无烟 煤矿业集团有限责任公司,山西 晋城 048006; 4. 太原理工大学 煤与煤系气地质山西省重点实验室,山西 太原 030024; 5. 太原理工大学 安全 与应急管理学院,山西 太原 030024)

要:受地质因素影响的煤体结构能够影响煤层气井的产气能力,且在实际地质条件下,煤储层 摘 往往含有甲烷,使得含甲烷煤体的力学性质与储层压裂改造的效果密切相关。通过工业分析、元素 分析、核磁共振碳谱(13C-NMR)和X射线光电子能谱(XPS)等手段测试和分析了山西沁水盆地寺 河矿无烟煤的元素组成、原子比和官能团类型与分布等分子结构特征,构建了其大分子结构模型, 模型的碳含量和密度与实测值具有较好的一致性。采用蒙特卡洛法模拟计算了甲烷在无烟煤中的 吸附量、吸附位和吸附热,得到了甲烷在无烟煤中的吸附构型。结果表明:甲烷在无烟煤中的饱和 吸附量为 22.4 个/晶胞, Langmuir 压力为 1.12 MPa, 无烟煤模型中的芳香碳、吡啶型氮和吡咯型氮 以及羧基是甲烷分子主要吸附位,等温吸附热随吸附压力的升高呈对数下降,说明甲烷在低压力时 率先占据无烟煤表面的高能吸附位;甲烷在无烟煤中的吸附热介于 22.65~25.00 kJ/mol,远小 于42 kJ/mol,属于物理吸附。采用分子动力学方法对无烟煤的含气力学性质进行了模拟,定量研 究了含气量对无烟煤的体积模量、杨氏模量、剪切模量和泊松比的影响。结果表明,无烟煤的体积 模量、杨氏模量和剪切模量等随着含气量的增大呈对数规律降低,而泊松比随吸附量的增大呈线性 增大;与不含甲烷的无烟煤相比,体积模量、杨氏模量和剪切模量最高降低了 38.5%,24.4% 和 27.1%,表明吸附甲烷能够显著降低无烟煤的力学强度,其机理为无烟煤的体积和膨胀率随吸附量 的增加呈指数增大,使得无烟煤基质之间的相互作用力降低,进而导致无烟煤的强度降低,抵抗变 形的能力减弱。无烟煤的范德华能在吸附甲烷的过程中降幅最大,说明范德华能是保持煤体结构 和力学性质稳定的主导因素。

关键词:无烟煤;大分子结构模型;沁水盆地;吸附;蒙特卡洛;分子动力学 中图分类号:P618.11 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2021)02-0534-10

Macromolecular structure model of anthracite in southern Qinshui Basin and its methane bearing mechanical properties

ZHANG Bin^{1,2,3}, ZENG Fangui^{2,4}, WANG Dezhang³, KANG Guanxian⁴, ZHANG Xiaoyu¹, KANG Tianhe¹

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

收稿日期:2020-11-24 修回日期:2020-12-26 责任编辑:韩晋平 DOI:10.13225/j.enki.jccs.XR20.1825 基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(41973077);NSFC-山西煤基低碳联合基金资助项目(U1910204);山西 省应用基础研究计划-面上青年基金资助项目(201901D211033)



通讯作者:曾凡桂(1965—),男,江西上犹人,教授,博士生导师。E-mail;zengfangui@tyut.edu.cn

引用格式:张彬,曾凡桂,王德璋,等. 沁水盆地南部无烟煤大分子结构模型及其含甲烷力学性质[J]. 煤炭学报,2021, 46(2):534-543.





Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Shanxi Jincheng Anthracite Mining Group Corporation Limited, Jincheng 048006, China; 4. Key Laboratory of Coal and Coal Measure Gas Geology in Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
5. College of Safety and Emergency Management Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

Abstract: The coal structure affected by geological factors can affect the gas production capacity of CBM wells, and under the actual geological conditions, coal reservoirs often contain methane, so the mechanical properties of methane bearing coal bodies are closely related to the effect of reservoir fracturing. By means of industrial analysis, element analysis, ¹³C-NMR and XPS, the molecular structure characteristics of Sihe anthracite in Qinshui Basin were tested and analyzed, including element composition, atomic ratio, type and distribution of functional groups. The macromolecular structure model was established, and the carbon content and density of the model were in good agreement with the measured values. The adsorption capacity, adsorption site and adsorption heat of methane in anthracite were simulated by Monte Carlo method, and the adsorption configuration of methane in anthracite was obtained. The results show that the saturated adsorption capacity of methane in anthracite is 22.4/cell, and the Langmuir pressure is 1.12 MPa. Aromatic carbon, pyridine nitrogen, pyrrole nitrogen and carboxyl group in anthracite model are the main adsorption sites of methane molecules. The isothermal adsorption heat decreases logarithmically with the increase of adsorption pressure, which indicates that methane occupies the high-energy adsorption sites on the surface of anthracite at low pressure. The adsorption heat of anthracite is between 22.65-25.00 kJ/mol, far less than 42 kJ/mol, which belongs to physical adsorption. Molecular dynamics method was used to simulate the mechanical properties of anthracite. The effect of gas content on bulk modulus, Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio of anthracite was quantitatively studied. The results show that the bulk modulus, Young's modulus and shear modulus of anthracite decrease logarithmically with the increase of gas content, while Poisson's ratio increases linearly with the increase of adsorption capacity. Compared with the anthracite without methane, the bulk modulus, Young's modulus and shear modulus decrease by 38.5%, 24.4% and 27.1% respectively, which indicates that the adsorption of methane can significantly reduce the mechanical strength of anthracite. The mechanism is that the volume and expansion rate of anthracite increase exponentially with the increase of adsorption capacity, which makes the interaction force between anthracite matrix decrease, and then the strength of anthracite decreases and the ability to resist deformation is weakened. The van der Waals energy of anthracite decreases most in the process of adsorption of methane, which indicates that van der Waals energy is the dominant factor to maintain the stability of coal structure and mechanical properties. Key words: anthracite; molecular structure model; Qinshui Basin; adsorption; Monte Carlo; molecular dynamics

沁水盆地南部的煤层气开发已实现了小型商业 化,但仍存在产量低和衰减快的问题^[1-2],往往需要 压裂改造提高抽采率[3],而煤层本身的力学性质是 决定压裂效果的关键因素[4]。陈立超和王生维[5]利 用测井数据反演了郑庄区块煤岩的弹性模量、剪切模 量、体积模量和泊松比等参数。冯晴等^[6]实验得出 弹性模量和泊松比随埋深的变化规律。实际上,沁水 盆地无烟煤储层是普遍含气的[7].含甲烷条件下的 煤体力学性质更符合生产实际。辛程鹏等[8] 对新景 矿含瓦斯突出煤进行了常规三轴和分段变速加载力 学试验研究,结果表明:随瓦斯压力降低,煤体强度和 弹性模量均增大;煤体在分段变速加载路径下的强度 普遍增大,峰值轴向应变、峰值环向应变绝对值和峰 值体积应变绝对值也普遍增大,失稳破坏瞬间应力跌 落和能量释放更加剧烈。孟筠青等^[9]采用分子模拟 的方法对赵庄煤大分子模型进行力学性质研究,并分

析了径向分布曲线和键角分布曲线,发现煤大分子中的环状结构在抵抗破坏过程中起到的重要作用,提出了研究纳米尺度下煤的力学性质的新思路,是揭示气体与固体相互作用机制的有力手段^[10]。笔者以沁水盆地15号煤为研究对象,对其结构进行表征并构建其大分子结构模型。在模型的基础上,采用巨正则系综蒙特卡洛(GCMC)对甲烷在无烟煤中的吸附特性进行研究,获得吸附量、吸附热和吸附构型;采用分子动力学的方法对吸附甲烷后的构型进行力学性质计算,从分子角度揭示含甲烷无烟煤的力学性质,为沁水盆地煤层气抽采提供一些微观的理论参数。

1 研究方法和研究方案

分子模拟研究含甲烷无烟煤力学性质的方法为: ① 无烟煤化学结构表征;② 基于表征数据,建立无 烟煤大分子结构模型;③ 模拟无烟煤大分子结构模 型吸附甲烷分子;④ 计算分析含甲烷无烟煤构型的 力学性质。

1.1 无烟煤化学结构表征

目前,常采用工业分析、元素分析、核磁共振碳 谱(¹³C-NMR)和X射线光电子能谱(XPS)等手段来 表征煤体结构,如马汝嘉等^[11]表征了陕西凤县高煤 级煤的化学结构。笔者也采用相似的方法对沁水盆 地南部无烟煤进行表征。

表1为无烟煤工业分析和元素分析的测试结果。 测试依据为《煤的工业分析方法》(GB/T212—2008) 和《煤的元素分析方法》(GB/T31391—2015)进行无 烟煤样品的工业分析(以空气干燥基为标准)和元素 分析(以干燥无灰基为标准)。

表 1 无烟煤工业分析和元素分析

 Table 1
 Proximate and ultimate analysis of anthracite

| | sample | | | | | | | |
|-------|--------|------|--------|--------|--------|------|------|--|
| | 工业分析 | | | | | | | |
| A | М | V | С | Н | 0 | S | Ν | |
| 5. 21 | 1.65 | 6.12 | 86. 52 | 5. 648 | 6. 741 | 0.42 | 1.04 | |

图 1 为无烟煤样的¹³C-NMR 的分峰拟合曲线。 可以看出无烟煤样的¹³C-NMR 数据频谱图分为 3 个 主要峰:脂肪类(aliphatic)峰,化学位移为 0 ~ 90× 10⁻⁶;芳烃类(aromatic)峰,化学位移在 90×10⁻⁶ ~ 165×10⁻⁶;羰基碳(C = 0)峰,化学位移在 165× 10⁻⁶~240×10⁻⁶。芳烃类峰的强度比脂肪类峰和羰 基碳峰的强度大的多,这说明自然无烟煤样大分子结 构中主要由芳烃类碳组成,脂肪类碳和羰基碳主要起 到桥接的作用。参照周剑林和王丽等的测试结 果^[12-13],将无烟煤¹³C-NMR 频谱中碳的化学位移归 属列于表 2 中。通过无烟煤¹³C-NMR 频谱分峰参数 中各种基团的结果计算无烟煤自然煤样大分子结构 的 12 个参数,结构参数的意义与计算结果见表 3。 芳香桥碳质量分数与芳香碳质量分数的比值 x_b 能表 征芳香团簇大小的重要参数,x_b=f^a/fⁱ_a=0.341 2,表 明无烟煤大分子结构中平均缩聚芳香结构包含 3~4 个苯环的链型连接或环型连接。



图 1 无烟煤样的¹³C-NMR 频谱分峰拟合

Fig. 1 ¹³C-NMR spectral peak fitting of anthracite sample

表 2¹³C-NMR 化学位移归属 Table 2¹³C-NMR chemical shift attribution

| 类别 | 化学位移/10-6 | 官能团名称 |
|-----|-----------|-----------------------|
| | 0~22 | 甲基(CH3) |
| | 22 ~ 35 | 亚甲基(CH ₂) |
| 脂肪类 | 35 ~40 | 次甲基(—CH) |
| | 40 ~ 50 | 季碳 |
| | 50 ~ 60 | 甲氧基(OCH3) |
| | 60 ~ 90 | 醇、醚(R—O) |
| | 90 ~ 129 | 质子化芳香碳 |
| 芳烃类 | 129 ~ 150 | 桥接芳碳、烷基取代芳碳 |
| | 150 ~ 165 | 氧接芳碳 |
| 粉耳 | 165 ~ 190 | 羧基、酯基(COO—) |
| 炒荃 | 190 ~ 240 | 酮、醌、醛 |

表 3 无烟煤¹³C-NMR 结构参数计算结果

| | | Table 3 | 3 Calcula | tion results | of ¹³ C–N | MR structu | iral param | eters of an | thracite | | % |
|-------------|-------------|----------------------|---------------------|--------------|----------------------|---------------------|---------------------|--------------|--------------------|----------------|--------------------|
| $f_{\rm a}$ | f_{a}^{c} | $f_{\rm a}^{\prime}$ | $f_{\rm a}^{\rm H}$ | f_{a}^{N} | $f_{\rm a}^{\rm P}$ | $f_{\rm a}^{\rm S}$ | $f_{\rm a}^{\rm B}$ | $f_{\rm al}$ | $f_{ m al}^{ m H}$ | $f_{\rm al}^*$ | $f_{ m al}^{ m 0}$ |
| 93.05 | 0. 74 | 92. 31 | 48.81 | 40.50 | 3.48 | 9. 55 | 30.47 | 6.95 | 4.15 | 2.30 | 0.50 |

注: f_a为总芳香碳质量分数: f^a_a为羰基碳质量分数: f^a_a为芳香碳的质量分数: f^a_a为质子化芳碳质量分数: f^a_a为非质子化芳碳质量分数: f^a_a为酚羟 基或醚氧键碳质量分数: f^a_a为烷基取代芳香碳的质量分数: f^a_a为芳香族桥接碳质量分数: f_a_a为脂肪族碳的总质量分数; f^a_a为季碳、亚甲基、次甲基 碳质量分数: f^a_a为脂肪族甲基和芳香族甲基碳质量分数: f^a_a为脂肪族氧接碳质量分数。

图 2 分别给出了无烟煤 XPS 总能谱以及 C1s,N1s,S2p 能谱范围的分峰拟合曲线。测试仪 器为 ESCALA B250 型的 X 射线光电子能谱仪。 利用 Avantage 软件分别对 C,N,S 元素的能谱进行 分峰拟合确定 O,N,S 元素不同存在形式的相对 含量。表4给出了O,N,S元素不同化合态的分布 情况。

1.2 无烟煤大分子结构模型的构建

根据上述表征结果,得出沁水盆地 15 号无烟煤的分子式为 C₂₂₈H₇₇N₃O₁₃S₃,共由 324 个原子组成,

536

第2期

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.ne

其大分子模型的结构参数和芳香结构见表 5,6。构 建的沁水盆地无烟煤结构平面模型,如图 3 所示。将 5 个无烟煤的结构平面模型沿三维周期性组合,构建

张

无烟煤大分子结构模型,如图4所示。无烟煤大分子 结构模型的三维尺寸为2.74 nm ×2.74 nm × 2.74 nm。



图 2 无烟煤 XPS 总能谱以及 Cls, Nls, S2p

Fig. 2 XPS spectrum and fitting curves of C1s,N1s,S2p of anthracite

表4 无烟煤杂原子分布特征

| Table 4 | Distribution | characteristics | of hybr | rid atoms in |
|---------|--------------|-----------------|---------|--------------|
|---------|--------------|-----------------|---------|--------------|

| anthracite | | | | | | | | |
|------------|---------------------------|--------|----------|--|--|--|--|--|
| 元素 | 化合态 | 结合能/eV | 原子数百分比/% | | | | | |
| | $\mathbf{C} = \mathbf{C}$ | 284. 8 | 81.30 | | | | | |
| C1 - | С—С,С—Н | 285.4 | 9.76 | | | | | |
| CIs | С—О | 286.3 | 8.13 | | | | | |
| | C = O | 287.5 | 0. 81 | | | | | |
| | 金属氮化物 | 397.3 | 13.00 | | | | | |
| | 吡啶氮 | 398.8 | 18.43 | | | | | |
| N1s | 吡咯氮 | 400. 2 | 30. 21 | | | | | |
| | 季氮 | 401.4 | 19.94 | | | | | |
| | 氮氧化物 | 402.7 | 12.08 | | | | | |
| | 硝基 | 404.4 | 6.34 | | | | | |
| S2- | 烷基硫化物 | 163.4 | 11.70 | | | | | |
| 82p | 噻吩硫 | 164. 1 | 88.30 | | | | | |
| | | | | | | | | |

表 5 无烟煤大分子模型的结构参数

| Table 5 | Parameter | of | molecular | model | unit | of | anthracite |
|---------|-----------|----|-----------|-------|------|----|------------|
|---------|-----------|----|-----------|-------|------|----|------------|

| 原子比 | 比值 | 原子比 | 比值 |
|-----|-------|-----|-------|
| H/C | 0.366 | N/C | 0.014 |
| 0/C | 0.059 | S/C | 0.014 |

表 6 无烟煤大分子模型的芳香结构

 Table 6 Aromatic structure of macromolecular model of anthracite

| 芳香结构 | 数目 | 芳香结构 | 数目 | 芳香结构 | 数目 |
|------------|----|------------|----|------------|----|
| | 1 | | 2 | | 1 |
| | 1 | | 2 | | 1 |
| \bigcirc | 1 | \bigcirc | 1 | \bigcirc | 2 |

1.3 无烟煤吸附甲烷模拟方法和方案

目前,许多研究表明蒙特卡洛(GCMC)分子模拟 方法是研究气体在多孔介质中性质的有效手 段^[14,15]。因此,笔者通过 Materials Studio 软件中 的 Sorption 模块,采用蒙特卡洛(GCMC)法研究甲烷 在无烟煤中的吸附特性^[16]。模拟力场为 COMPASS, 方法为 Metropolis,Quality 为 Customized,电子势和范 德华势分别采用 Ewald 和 Atom based 方法进行统计 处理,模拟 1×10⁷ 步,其中前 5×10⁶ 步用于使体系达

楶

报

炭



C(灰色), H(白色), O(红色), N(蓝色), S(黄色)

图 3 沁水盆地 15 号无烟煤的结构平面模型 Fig. 3 Structural plane model of No. 15 Anthracite in Qinshui Basin



图 4 沁水盆地无烟煤的大分子结构模型 Fig. 4 Macromolecular structure model of No. 15 anthracite in Qinshui Basin

到平衡,后5×10⁶步用于计算吸附量和吸附热等热力 学参数。

考虑目前煤层气资源量以埋深 2 000 m 为临界 值,其原岩应力近似于 30 MPa。因此,模拟计算时, 设置压力为 1,5,10,20,30 MPa,设置温度为 50 ℃。 在 Materials Studio 软件中需要输入逸度而非压力,通 过 Peng-Robinsion 方程实现压力和逸度的转换^[17]。

1.4 含甲烷无烟煤力学性质模拟方法

对固体材料而言,通常利用杨氏模量、体积模量、 剪切模量和泊松比等参数来表征其力学性质。为更 好的研究无烟煤的含气力学性质,基于上述蒙特卡洛 法得到1,5,10,20,30 MPa下甲烷在无烟煤中的吸附 构型,采用分子动力学的方法,在 Materials Studio 软 件中 Forcite 模块的 Mechanical Properties 程序中以恒 定应力的方式对构型进行单轴拉伸和纯剪切变形计 算,其中最大应变为 0.003, 压强为 1 个大气压 (0.1 MPa),迭代次数为 10 000。在体系始终保持稳 定的前提下,材料的力学参数^[18]可表示为

$$Y = \mu \left(\frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \right) \tag{1}$$

$$K = \lambda + \frac{2}{2}\mu \tag{2}$$

$$G = \mu \tag{3}$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \tag{4}$$

式中, Y 为弹性模量, GPa; λ 和 μ 分别为 Lame 常数, GPa; K 为体积模量, GPa; GPa; GPa; F 为剪切模量, GPa; ν 为泊松比。

2 甲烷在无烟煤中的吸附特性

2.1 模型的正确性验证

为验证模型的正确性,普遍将模拟数据和实验数 据进行对比。图5为无烟煤平面模型谱和固体核磁谱 的对比。可以看出,无烟煤平面模型的核磁谱与上述 实验的固体核磁谱具有较好的一致性,对模型进行反 演计算得出无烟煤的元素含量,与之前实验煤样进行 元素分析时,含量的结果非常接近,与理论测定无烟煤 的元素含量范围^[19]相符,详见表7。采用分子动力学 模拟得到的无烟煤模型密度为1.526 g/cm³,符合前人 通过自然伽马测井测定的密度(1.39~1.76 g/ cm³)^[20],也满足前人理论计算得到的无烟煤密度 (1.3~1.7 g/cm³)^[21]。根据理想气体定律,用 TALU 和 MYERS^[22]的方法模拟计算了无烟煤的孔体积:

$$V_{\rm pore} = \frac{RN_{\rm m}T}{PM_{\rm m}} \tag{6}$$

其中, R 为气体常数; N_m 为单位质量吸附剂(M_m)的 吸附探针氦气的分子数; T 为温度; P 为压力。模拟 得到的无烟煤大分子结构模型的孔体积 为0.0186 cm³/g, 与戚灵灵等^[23]采用液氮吸附测得 寺河矿煤的孔体积(0.0164 cm³/g)相差不大。因 此,通过上述分析说明本文所建立的无烟煤平面模型 和大分子结构模型是合理的,能够保证后续计算的正 确性。





Fig. 5 Comparison of plane model spectrum and solid state nuclear magnetic resonance spectrum of anthracite

第2期

表 7 模拟计算、实验测定和理论范围的无烟煤元素质量分数、密度和孔体积 Table 7 Element content, density and pore volume of anthracite in simulated calculation, experimental measurement and theoretical range

| | | | | 0 | | | |
|-----|---------------|----------|-----------|-------|--------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| 一大计 | | | 元素质量分数/% | | | 密度/ | 孔体积/ |
| 力法 | С | Н | Ν | 0 | S | $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{cm}^{-3})$ | $(\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1})$ |
| 模拟 | 86.6 | 2.44 | 1.33 | 6. 58 | 0.38 | 1.526 | 0.018 6 |
| 实验 | 86. 52 | 2.65 | 1.04 | 6.74 | 0.42 | 1. 390 ~ 1. 760 | 0.016 4 |
| 理论 | 86.36 ~ 88.40 | 0.8 ~4.0 | 0.5 ~ 3.0 | 0 | 0.1~10 | 1. 300 ~ 1. 700 | |

2.2 吸附量和吸附构型

图 6 为甲烷在无烟煤中的吸附量随压力的变化 曲线。可以看出,甲烷在无烟煤中吸附量呈先增大后 趋于稳定的变化规律,符合 Langmuir 模型^[24]。压力 *P*_L为1,5,10,20和30 MPa时,甲烷在无烟煤中的吸 附量 *V*_L分别为9.64,15.64,17.68,19.67,21.03个/ 晶胞,呈先增大后趋于稳定的变化规律,符合 Langmuir 模型。通过 Langmuir 模型对数据进行拟合,得 出甲烷在无烟煤中的饱和吸附量为 22.4 个/晶 胞,Langmuir 压力为1.12 MPa。图7为20 MPa 时甲 烷在无烟煤中的吸附构型,其他压力条件也具有相似 的构型,但是吸附甲烷数量不同。





Fig. 6 Curve of methane adsorption in coal with pressure

2.3 吸附位

径向分布函数(RDFs)是描述原子密度与原子间 距离的函数,可以用来反映煤等多孔介质材料中的不 同原子与甲烷等气体分子的相互作用强度,判断其吸 附位^[25]表达式为

$$g_{ij}(r) = \frac{\mathrm{d}N}{4\pi\rho_i r^2 \mathrm{d}r} \tag{5}$$

式中, $g_{ij}(r)$ 为在分子调围距离 r 处,分子 j 的局部密度;dN 为从 r 到 r+dr 的分子 j 的数量; ρ_j 为分子 j 的密度。

图 8 为压力 20 MPa 时,无烟煤模型中的碳、氢、 氧、氮和硫原子与甲烷分子的径向分布函数曲线,可



图 7 20 MPa 时甲烷在无烟煤中的吸附构型 Fig. 7 Adsorption configuration of methane in anthracite at 20 MPa

以看出第1个 RDFs 波峰出现在距离为0.11 nm 处, 为 CH₄—C 的波峰,峰值为5.78。其次是在距离为 0.238 nm 和 0.43 nm 处分别由 CH₄—H 和 CH₄—N 产生的波峰, CH₄—O 和 CH₄—S 引起的波峰距离较 远,波峰相对较低。因此,芳香碳、吡啶型氮和吡咯型 氮以及羧基是甲烷分子主要吸附位。甲烷分子更容 易吸附在由芳香环和脂肪结构组成的孔隙中,且更容 易被孔隙中靠近芳香结构的一侧吸附。





2.4 等量吸附热

在甲烷吸附过程中,等量吸附热能够反映无烟煤

学

报

炭

煤

与甲烷间能量释放的变化关系,可通过 Clausius-Clapeyron 方程计算求得^[26]。图9为甲烷在无烟煤中的等量吸附热随吸附压力的变化规律。可以看出,甲烷 在无烟煤中的等温吸附热 q_{st} 随吸附压力 P 的升高呈 对数规律下降,拟合得到的对数表达式为 q_{st} = -0.71× ln P+25.05,表明甲烷在无烟煤中吸附过程 中释放的热量随着压力的升高逐渐减小,并最终达到 平衡,这是因为甲烷在低压力时率先占据无烟煤表面 的高能吸附位。在吸附压力范围内,甲烷在煤中的吸 附热为 22.65~25.00 kJ/mol,远小于 42 kJ/mol,属于 物理吸附。



图 9 甲烷在煤中的等量吸附热随压力的变化曲线 Fig. 9 Curve of isosteric heat of methane adsorption in coal with pressure

3 无烟煤的含气力学性质

3.1 力学性质

表 8 为不同含气量无烟煤的力学参数。图 10 为 无烟煤的力学参数随吸附量 Q 的变化规律。由图 10 可以看出,体积模量 K、弹性模量 E 和剪切模量 G 具 有一致的变化规律,均随着甲烷吸附量的增大呈对数 规律降低,而泊松比ν随吸附量的增大呈线性规律增 大,拟合方程分别为

$$K = \ln(881.04 - 36.65Q) \tag{6}$$

$$E = \ln(234.15 - 8.07Q) \tag{7}$$

$$G = \ln(7.71 - 0.14Q) \tag{8}$$

$$\nu = \ln(0.31 + 0.002Q) \tag{9}$$

王晋等^[27]研究了不同含气饱和度下煤岩力学性 质的变化趋势,对其数据进行拟合(图11),发现煤的 弹性模量与含气饱和度呈对数衰减规律,与本文的研 究结论相一致。当甲烷含气量为21.03个/晶胞时, 无烟煤的体积模量、弹性模量和剪切模量分别为 4.12,4.29和1.45 GPa,同比于不含甲烷的无烟煤, 体积模量、杨氏模量和剪切模量分别降低了38.5%, 24.4%和27.1%。这表明吸附甲烷能够显著降低无 烟煤的力学强度,且吸附量越大影响程度越高。

| | differ | ent gas conte | nt | |
|---------|------------|---------------|---------------|------|
| Table 8 | Mechanical | parameters | of anthracite | with |
| 表 | 長8 不同含 | 气量无烟煤的 | 的力学参数 | |

| 含气量/ (个・晶胞 ⁻¹) | 体积模量 K/GPa | 弹性模量 E/GPa | 剪切模量 G/GPa | 泊松比 ν∕GPa |
|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| 未吸附甲烷 | 6. 97 | 5.45 | 1.99 | 0.32 |
| 9.64 | 5.13 | 4.98 | 1.86 | 0.33 |
| 15.64 | 4.95 | 4.72 | 1.77 | 0.34 |
| 17.68 | 4.76 | 4.64 | 1.76 | 0.35 |
| 19.67 | 4.40 | 4.28 | 1.58 | 0.36 |
| 21.03 | 4. 29 | 4.12 | 1.45 | 0.37 |
| | | | | |





3.2 结果讨论与机理分析

高保彬等^[28]采用自主研发的含瓦斯煤岩受载变 形破坏试验装置,通过实验室试验研究了不同瓦斯压 力条件下无烟煤的力学性质,设置瓦斯压力为0~ 2 MPa,发现煤的力学强度随瓦斯压力的增大而降 低,与本文的结论相一致。但由于其所设置压力范围 偏小,以此结果进行无烟煤力学性质评价有一定的局 限性。本试验延伸了瓦斯压力范围(20 MPa),定量 分析了无烟煤力学性质和吸附量之间的关系,得出了 无烟煤的体积模量、杨氏模量和剪切模量随着吸附量 的变化规律。

已有研究表明,多孔介质材料吸附甲烷后会发生 膨胀变形,其计算公式^[16]为

$$a = (V_{i} - V_{0}) / V_{0}$$
(10)

其中,a为膨胀率;V₁,V₀分别为煤的原始体积和吸附 甲烷后的体积。图 12 为无烟煤的体积和膨胀率随含 气量的变化规律。由图 12 可知,无烟煤的体积和膨胀 率随吸附量的增加呈指数规律增大。与未吸附甲烷的 无烟煤相比,当甲烷含气量为21.03个/晶胞时,无烟 煤的膨胀率达到了9.012%。根据周动等^[29]的研究, 发现无烟煤的膨胀变形量随煤结构尺度的减小而显著 增大。当煤结构尺度减小时,膨胀变形量的降幅增大, 这是由于在较小统计尺度下煤结构的非均质性强,结 构间力学强度与膨胀变形能力差异较大,膨胀变形量 均较大:而在较大统计尺度下煤结构的非均质性弱.结 构间力学强度与膨胀变形能力差异较小,膨胀较小。 煤体的膨胀变形主要受到吸附压力与结构尺度的双 重影响。ZHANG 等^[30] 采用分子模拟的方法研究了 含水烟煤吸附甲烷后的膨胀变形,发现当含水率为 3.0% 和压力为1 MPa 时, 烟煤的膨胀率达到 3.1%。 本文的研究是不考虑含水状态下的含甲烷力学性质, 甲烷的吸附位没有被水占据,能够吸附更多的甲烷, 产生更大的膨胀变形。因此,本文在纳米尺度条件 下,无烟煤吸附甲烷的膨胀率是可以接受的。

表9为不同含气量无烟煤模型的能量对比。可 以看出,随着含气量的增大,煤体会发生吸附膨胀,导





致无烟煤模型的总能量降低,说明无烟煤基质之间的 相互作用力降低,进而导致无烟煤的强度降低,抵抗 变形的能力减弱。表9结果表明,虽然成键能与非成 键能相比降低幅度小,但键能、键角能、扭转能、反转 能等均有不同程度的降低,这说明甲烷的吸附将导致 键能的变化,使其键强降低。分子间作用力是物质稳 定的重要物理因素,表中数据表明范德华能在吸附甲 烷的过程中能量降低值最大,对无烟煤总能量的降低 起主导作用,表明范德华能是保持煤体结构和力学性 质稳定的主导因素。当含气量分别为 9.64,15.64, 17.68,19.67 和 21.03 个/晶胞时,无烟煤的范德华 能分别降低了 25.02, 27.97, 28.99, 30.86 和 32.60 kJ/mol。因此,含甲烷无烟煤体积模量、弹性 模量、剪切模量等降低、泊松比增大的内在原因是吸 附甲烷会降低煤分子的键能和分子间相互作用力。 这种内在关系值得进一步的理论与实验研究。

表9 不同含气量无烟煤模型的能量对比

| | Table 9 | Energy comparison | of antifractie mou | eis with unterent | gas contents | KJ/ 11101 |
|------|---------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------|-----------|
| 能量 一 | | | 不同含气量(个/晶 | 】胞)模型的能量 | | |
| | 未吸附甲烷 | 9.64 | 15.64 | 17.68 | 19.67 | 21.03 |
| 总能量 | 649.08 | 619.09 | 609.04 | 604.66 | 597.90 | 593.48 |
| 键能 | 111.83 | 111.36 | 111.27 | 111.05 | 110.72 | 110. 49 |
| 键角能 | 209.42 | 208.98 | 208.25 | 207.99 | 207.33 | 205.37 |
| 扭转能 | 194. 59 | 192.31 | 186. 84 | 184. 94 | 182.60 | 182. 28 |
| 反转能 | 5.64 | 5.60 | 5.21 | 4.95 | 4.95 | 4.85 |
| 范德华能 | 306. 58 | 281.56 | 278.61 | 277. 59 | 275.72 | 273.98 |
| 静电能 | -178.98 | -180.72 | -181.13 | -181.87 | -183.43 | -183. 49 |

able 9 Energy comparison of anthracite models with different gas conten

4 结 论

(1)无烟煤样大分子结构中主要由芳烃类碳组成,平均缩聚芳香结构由3~4个苯环的链型连接或环型连接。

(2)甲烷在无烟煤中吸附量呈先增大后趋于稳定的变化规律,符合 Langmuir 模型,甲烷在无烟煤中的饱和吸附量为 22.4 个/晶胞, Langmuir 压力为 1.12 MPa。甲烷分子更容易吸附在由芳香环和脂肪 结构组成的孔隙中,且更容易被孔隙中靠近芳香结构 的一侧吸附。

(3)无烟煤的体积模量、弹性模量和剪切模量均 随着甲烷吸附量的增大呈对数规律降低,而泊松比随 吸附量的增大呈线性增大。

(4)随着含气量的增大,煤体会发生吸附膨胀, 无烟煤模型的总能量降低,表明无烟煤基质之间的相 互作用力降低,进而导致无烟煤的强度降低,抵抗变 形的能力减弱。范德华能是保持煤体结构和力学性 质稳定的主导因素。

(5)分子模拟是研究煤等多孔介质材料在含气 状态下力学性质的一种有效手段。

参考文献(References):

[1] 许耀波,朱玉双,张培河. 沁水盆地赵庄井田煤层气产出特征及 其影响因素[J]. 天然气地球学, 2019, 30(1): 119-125.

XU Yaobao, ZHU Yushuang, ZHANG Peihe. The Characteristics of coalbed methane production and its affecting factors in Zhaozhuang field, Qinshui basin [J]. Nature Gas Geoscience, 2019, 30(1):119-125.

姜杉钰,康永尚,张守仁,等. 沁水盆地柿庄区块煤层气井排采 [2] 动态影响因素分析及开发对策研究[J]. 天然气地球科学, 2016,27(6):1134-1142.

JIANG Shanyu, KANG Yongshang, ZHANG Shouren, et al. Analysis on influencing factors of drainage dynamic of wells and CBM development strategy in Shizhuang block [J]. Natural Gas Geoscience, 2016,27(6):1134-1142.

- [3] 胡秋嘉,李梦溪,贾慧敏,等. 沁水盆地南部高煤阶煤层气水平 井地质适应性探讨[J].煤炭学报,2019,44(4):1178-1187. HU Qiujia, LI Mengxi, JIA Huimin, et al. Discussion of the geological adaptability of coal-bed methane horizontal wells of high-rank coal formation in southern Qinshui Basin [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(4); 1178-1187.
- [4] 秦勇,吴建光,张争光,等.基于排采初期生产特征的煤层气合 采地质条件分析[J].煤炭学报,2020,45(1):241-257. QIN Yong, WU Jianguang, ZHANG Zhengguang, et al. Analysis of geological conditions for coalbed methane co-production based on production characteristics in early stage of drainage [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1):241-257.
- [5] 陈立超,王生维.煤岩弹性力学性质与煤层破裂压力关系[J]. 天然气地球科学,2019,30(4):503-511. CHEN Lichao, WANG Shengwei. Relationship between elastic mechanical properties and equivalent fracture pressure of coal reservoir near wellbore [J]. Natural Gas Geoscience, 2019, 30(4): 503-511.
- [6] 冯晴,吴财芳,雷波.沁水盆地煤岩力学特征及其压裂裂缝的控 制[J]. 煤炭科学技术,2011,39(3):100-103. FENG Qing, WU Caifang, LEI Bo. Coal/rock mechanics features of Qinshui Basin and fracturing crack control [J]. Coal Science and Technology, 2011, 39(3):100-103.
- 高和群,韦重韬,申建,等. 沁水盆地南部含气饱和度特征及控 [7] 制因素分析[J].煤炭科学技术,2011,39(2):94-97.

GAO Hequn, WEI Chongtao, SHEN Jian, et al. Gas content saturation features of seams and control factors analysis in Southern Part of Qinshui Basin[J]. Coal Science and Technology, 2011, 39(2):94-97.

[8] 辛程鹏,张翔,杜锋,等.分段变速加载对含瓦斯突出煤力学特 性影响试验研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2018, 14(2): 133-138.

XIN Chengpeng, ZHANG Xiang, DU Feng, et al. Experimental study on influence of piecewise variable speed loading on mechanical properties of outburst coal containing gas [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2018, 14(2):133-138.

- [9] 孟筠青,牛家兴,夏捃凯.纳米尺度下煤的力学性质及破坏机制 研究[J]. 岩石力学与工程学报,2020,39(1):84-92. MENG Junqing, NIU Jiaxing, XIA Junkai. Study on mechanical properties and failure mechanisms of coal at the nanometer scale [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2020, 39(1): 84-92.
- [10] 相建华,曾凡桂,梁虎珍,等. CH₄/CO₂/H₂O 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 CH4/CO2/H2O adsorption onto the molecular structure of coal[J]. Science China: Earth Sciences, 2014, 44(7): 1418-1428.

[11] 马汝嘉,张帅,侯丹丹,等.陕西凤县高煤级煤分子结构模 型的构建与结构优化[J]. 煤炭学报,2019,44(6):1827-1835.

> MA Rujia, ZHANG Shuai, HOU Dandan, et al. Model construction and optimization of molecule structure of high-rank coal in Feng County, Shaanxi Province [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(6):1827-1835.

- [12] 周剑林, 王永刚, 黄鑫, 等. 低阶煤含氧官能团分布的研究[J]. 燃料化学学报,2013,41(2):134-138. ZHOU Jianlin, WANG Yonggang, HUANG Xin, et al. Determination of O-containing functional groups distribution in low-rank coals by chemical titration [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2013,41(2):134-138.
- [13] 王丽,张蓬洲,郑敏.用固体核磁共振和电子能谱研究我国高硫 煤的结构[J]. 燃料化学学报,1996,24(6):539-543. WANG Li, ZHANG Pengzhou, ZHENG Min. Study on the structure of high sulfur coal in China by solid state NMR and EDS[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(6):539-543.
- [14] ZHANG B, KANG J T, KANG T H. Effect of water on methane adsorption on the kaolinite(001) surface based on molecular simulations[J]. Applied Surface Science, 2018, 439:792-800.
- [15] ZHANG B, KANG J T, KANG T H. Molecular dynamics simulations of CH₄ diffusion in kaolinite: Influence of water content [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2019, 6(4):556-563.
- [16] ZHANG B, KANG J T, KANG T H. Molecular simulation of methane adsorption and its effect on kaolinite swelling as functions of pressure and temperature [J]. Molecular Simulation, 2018, 44 (10):789-796.

543

- [17] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. Ind. Eng. Chem. Fundam, 1976, 15:59-64.
- [18] 李丽丽,张晓虹,王玉龙,等. 预电应力对聚合物微观结构 和击穿性能的影响[J]. 高电压技术,2017,43(9):2866-2874.

LI Lili, ZHANG Xiaohong, WANG Yulong, et al. Influence of pre-electrical stress on microstructure and breakdown property of polymer [J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(9):2866-2874.

- [19] WANG Y, WEI X, XIE R, et al. Structural characterization of typical organic species in Jincheng No. 15 Anthracite [J]. Energy Fuels, 2015, 29:595-601.
- [20] 王保玉. 晋城矿区煤体结构及其对煤层气井产能的影响[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2015.
 WANG Baoyu. Coal body structures and its impact on produc-

tion capacity of coalbed methane wells in Jincheng[D]. Beijing: China University of Mining & Technology(Beijing),2015.

- [21] NORD G, ESTEVES M, LAPETITE J M, et al. Effect of particle density and inflow concentration of suspended sediment on bedload transport in rill flow [J]. Earth Surface Processes & Landforms, 2010, 34(2):253-263.
- [22] TALU O, MYERS A L. Molecular simulation of adsorption: Gibbs dividing surface and comparison with experiment [J]. AICHE J,2001,47(5):1160-1168.
- [23] 威灵灵,王兆丰,杨宏民,等.基于低温氮吸附法和压汞法的煤 样孔隙研究[J].煤炭科学技术,2012,40(8):36-39.
 QI Lingling, WANG Zhaofeng, YANG Hongmin, et al. Study on porosity of coal samples based on low temperature nitrogen adsorption method and mercury porosimetry[J]. Coal Science and Technology,2012,40(8):36-39.
- [24] JI L, ZHANG T, MILLIKEN K, et al. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27 (12):2533-2545.
- $\left[\,25\,\right]$ $\,$ WANG K, ZHANG B, KANG T. Effect of geological depths on $\,$ $\rm CH_4$

adsorption, diffusion, and swelling in kaolinite by molecular simulations[J]. Energy & Fuels, 2020, 34, 1620-1626.

- [26] PAN H, RITTER J A, BALBUENA P B. Examination of the approximations used in determining the isosteric heat of adsorption from the clausius-clapeyron equation [J]. Langmuir, 2015, 14 (21):6323-6327.
- [27] 王晋,范晶晶,王向浩,等.不同含气饱和度下煤岩力学性质变 化研究[J].科学技术与工程,2014,14(18):6-9.
 WANG Jin, FAN Jingjing, WANG Xianghao, et al. Study on mechanical properties of coal and rock under different gas saturation
 [J]. Science Technology and Engineering,2014,14(18):6-9.
- [28] 高保彬,吕蓬勃,郭放.不同瓦斯压力下煤岩力学性质及声发射 特性研究[J].煤炭科学技术,2018,46(1):112-119. GAO Baobin,LÜ Pengbo,GUO Fang. Study on mechanical properties and acoustic emission characteristics of coal at different gas pressure[J]. Coal Science and Technology,2018,46(1):112-119.
- [29] 周动,冯增朝,王辰,等. 煤吸附甲烷结构变形的多尺度特征
 [J].煤炭学报,2019,44(7):2159-2166.
 ZHOU Dong, FENG Zengchao, WANG Chen, et al. Multiscale characteristics of coal structure deformation during methane adsorption[J]. Journal of China Coal Society,2019,44(7):2159-2166.
- [30] ZHANG J, CLENNELL M B, DEWHURST D N, et al. Combined Monte Carlo and molecular dynamics simulation of methane adsorption on dry and moist coal [J]. Fuel, 2014, 122 (15): 186-197.

本文推荐人:

宋选民:教授,太原理工大学 李彦荣:教授,太原理工大学