

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20151780

煤分子结构对煤层气吸附与扩散行为的影响

王宝俊¹, 章丽娜¹, 凌丽霞², 章日光¹

(¹ 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024;

² 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 对煤的芳香单元延展度、芳香单元堆砌层数以及包括不同缺陷和含氧官能团类型的表面结构对煤层气吸附与扩散的影响进行了研究。采用 Monte Carlo 模拟方法及分子动力学模拟方法分别得到了煤层气的吸附量与扩散系数, 模拟温度为 303 K, 压力为 10 MPa。研究表明, 单位质量的煤对甲烷的吸附量随着芳香单元堆砌层数的增加而降低, 缺陷和含氧官能团的存在不利于甲烷的吸附。甲烷的扩散随着芳香单元延展度的增加呈现出一个 N 形的复杂变化过程, 单缺陷和羰基的存在有利于煤层气的扩散, 煤结构中大的裂隙更有利于煤层气的扩散。最后, 基于煤层气的微观影响因素和宏观运移行为提出了煤颗粒径向不均质的煤层气扩散微观模型。

关键词: 煤分子结构; 煤层甲烷; 吸附; 扩散; 分子模拟

中图分类号: O 647.32

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 06—2548—10

Effects of coal molecular structure on adsorption and diffusion behaviors of coalbed methane

WANG Baojun¹, ZHANG Lina¹, LING Lixia², ZHANG Riguang¹

(¹ Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology,

Taiyuan 030024, Shanxi, China; ² College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology,

Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: The effects of microcrystal structures, such as the extension of basic structural unit (L_a) and the number of basic structural unit (N), as well as the surface structures including different types of defects and oxygen-containing functional groups, on the adsorption and diffusion of coalbed methane were investigated. The adsorption amounts were simulated by using the Monte Carlo (MC) method, and the diffusion coefficients of coalbed methane were simulated by using molecular dynamics (MD) simulation. All of the simulations were conducted in the condition of 303 K and 10 MPa. It can be concluded that the adsorption capacity of methane on unit mass of coal decreases with N increasing, as well as the existence of defects and oxygen-containing functional groups. The diffusion coefficient of methane increased with L_a extending and shows a complex process influenced by increasing N . The existence of single-defect and C=O was favorable of diffusion of coalbed methane. The coalbed methane was easy to diffuse in larger pore of coal. Finally, the micro model of coalbed methane diffusion for the coal particles of radial heterogeneous was proposed base on the micro-influenced factors and macro performance of the migration of coalbed methane.

2015-11-26 收到初稿, 2016-01-07 收到修改稿。

联系人及第一作者: 王宝俊 (1964—), 男, 博士, 教授。

基金项目: 国家科技重大专项项目 (2011ZX05040-005-002-001);

国家自然科学基金项目 (21276171, 21576178, 21276003); 山西省青年学术带头人项目。

Received date: 2015-11-26.

Corresponding author: Prof. WANG Baojun, wangbaojun@tyut.edu.cn

Foundation item: supported by the Major Projects of National Science and Technology (2011ZX05040-005-002-001), the National Natural Science Foundation of China (21276171, 21576178, 21276003) and the Program for the Innovative Talents of Higher Learning Institutions of Shanxi.

Key words: coal molecular structure; coalbed methane; adsorption; diffusion; molecular simulation

引 言

煤与瓦斯突出现象是大量的游离态煤层气在煤体强度较弱面瞬间涌出现象,这与地应力、气体压力及煤体本身的物理机械性能有关^[1]。构造煤是指煤层受构造应力作用,原生结构、构造受到强烈破坏而产生碎裂、揉皱、擦光面等构造变动特征的煤。而原生结构煤则是指未受构造应力作用的煤。因此构造煤具有不同于原生结构煤的特殊物理性质,如强度低、渗透率低、吸附量高和扩散系数大,使得构造煤是煤与瓦斯突出的高发生煤体^[2]。

关于构造煤的吸附与扩散行为已有大量的文献报道。一致认为,构造煤的吸附量明显高于原生结构煤^[3-4],且 Pan 等^[5]通过研究不同变形程度煤中甲烷的吸附量得到不同变形程度的煤体表现出不同的吸附等温线和吸附量。通过对比构造煤和原生结构煤在相同实验条件下的完全热解生烃潜力,发现构造煤的热解生烃潜力低,由此推断,构造应力的作用使得构造煤在形成过程中产生了大量的烃类^[6-7],故认为构造煤较相应的原生结构煤具有超前演化的特征。

与原生结构煤相比,构造煤层中煤层气在初期解吸速率和瞬间解吸总量上都有显著提高^[8],其中,初期解吸速率是原生结构煤的 1.36~2.84 倍,软煤的解吸初速率明显大于硬煤^[9];构造煤在前 10 min 内的煤层气解吸量已经达到 1 h 解吸量的 60%^[8],解吸总量随着煤样粒度的减小而增加。

构造煤宏观结构变化的最根本因素是其微观结构发生了变化,量子化学计算、Monte Carlo 模拟和分子动力学模拟是从微观上解决煤层气吸附与扩散问题的有效工具。降文萍等^[10]通过用不同数量的苯环来代表不同变质程度的煤,计算了不同变质程度的煤与甲烷气体的相互作用,结果表明煤对甲烷的吸附属于物理吸附,煤表面与甲烷分子的吸附能随着煤变质程度的升高而增加。Qiu 等^[11]用 3 种不同的簇结构代表煤模型研究了甲烷在不同吸附构型及不同吸附位上的吸附,研究结果显示六元环的中心位是最稳定的吸附位,甲烷以正三角形吸附在表面时的吸附能最大,结构最稳定,这与陈昌国等^[12]的研究结果一致。而 Liu 等^[13]采用石墨超胞来研究煤与甲烷分子的相互作用时,发现甲烷主要以正三角锥吸附在 C—C 桥位上。近年来,分子动力

学模拟逐渐成为解决煤体复杂物理行为的重要途径,Hu 等^[14]采用分子模拟的方法研究了 CO₂ 和 CH₄ 在 Wiser 煤上的吸附与扩散。

构造煤的吸附与扩散行为是由其大分子结构的变化引起的^[15-16],相比于原生结构煤,构造煤在分子结构上有明显的特征:石墨化程度较高,基本结构单元有序性增强,芳香畴环系统有序增加^[7,17]。在脆性变形煤中芳香单元堆砌度 (L_c) 以及芳香单元堆砌层数 (N) 先减小后增加,而在韧性变形煤中则呈现相反的趋势^[18]。同时,在构造应力作用下,由于构造煤相比于同一时期的原生结构煤具有超前演化的特征,使得煤中含氧官能团(羟基、羧基、羰基和醚)的主要存在形式也发生了变化。其中,醚键在构造煤中几乎消失^[19],而羧基和羰基却基本没有变化。因此,亟需探讨煤分子结构对煤层气运移的影响。据此,有必要构建一系列可以代表煤某一方面特征的煤分子模型,用于研究导致构造煤特殊性质甚至引起煤与瓦斯突出的煤微晶结构参数和表面结构。

根据实验获得的煤分子微晶结构参数,以芳香单元延展度 (L_a)、芳香单元堆砌层数 (N) 及表面缺陷和含氧官能团类型为变量,构建一系列可以代表煤某一方面特征的煤分子模型,采用 Monte Carlo 模拟方法和分子动力学模拟方法分别研究了煤层气的吸附与扩散,通过分析煤分子结构与煤层气运移的关系,剖析影响煤与瓦斯突出的分子结构,得到了煤层气扩散微观模型。

1 模型构建与模拟参数

1.1 模型构建

应力降解和应力缩聚是构造应力影响煤化作用的两个基本过程。应力降解过程使得煤基本结构单元中侧链和官能团发生断裂,导致煤分子的化学组成发生变化。应力缩聚促使煤基本结构单元重排、有序畴增大、定向生长,最终导致芳香畴环体系加大^[17,20]。因此,在构造煤形成的过程中芳香单元延展度 (L_a),芳香单元堆砌度 (L_c),芳香单元延展度与芳香单元堆砌度的比值 (L_a/L_c),芳香单元堆砌层数 (N) 以及芳香环的个数 (n) 都发生了相应变化。一些研究者通过实验方法得到了多个煤分子的微晶结构参数^[16,18,21-23],每项研究的目的不同,有些针对不同的煤种,有些针对不同的变形程度。基

表 1 煤微晶结构参数的范围

Table 1 Microcrystal structure parameter ranges of coal

Ref.	L_a /nm	L_c /nm	L_a/L_c	N	n
[21]	1.1011—4.2175	0.9281—3.8679			
[22]	4.3950—6.4130	2.2550—3.9540	1.34—2.30	6.25—11.35	
[23]	1.5932—5.7137	1.5714—2.3910	0.82—2.87	4.26—6.83	
[18]	1.1011—4.2175	0.8551—3.8679	0.29—2.34	2.24—8.40	18.3—267.8
[16]	1.7254—2.4489	0.9011—2.5172	0.97—2.00	2.35—7.20	44.8—90.3
range	1.1011—6.4130	0.8551—3.9540	0.29—2.87	2.24—11.35	18.3—267.8

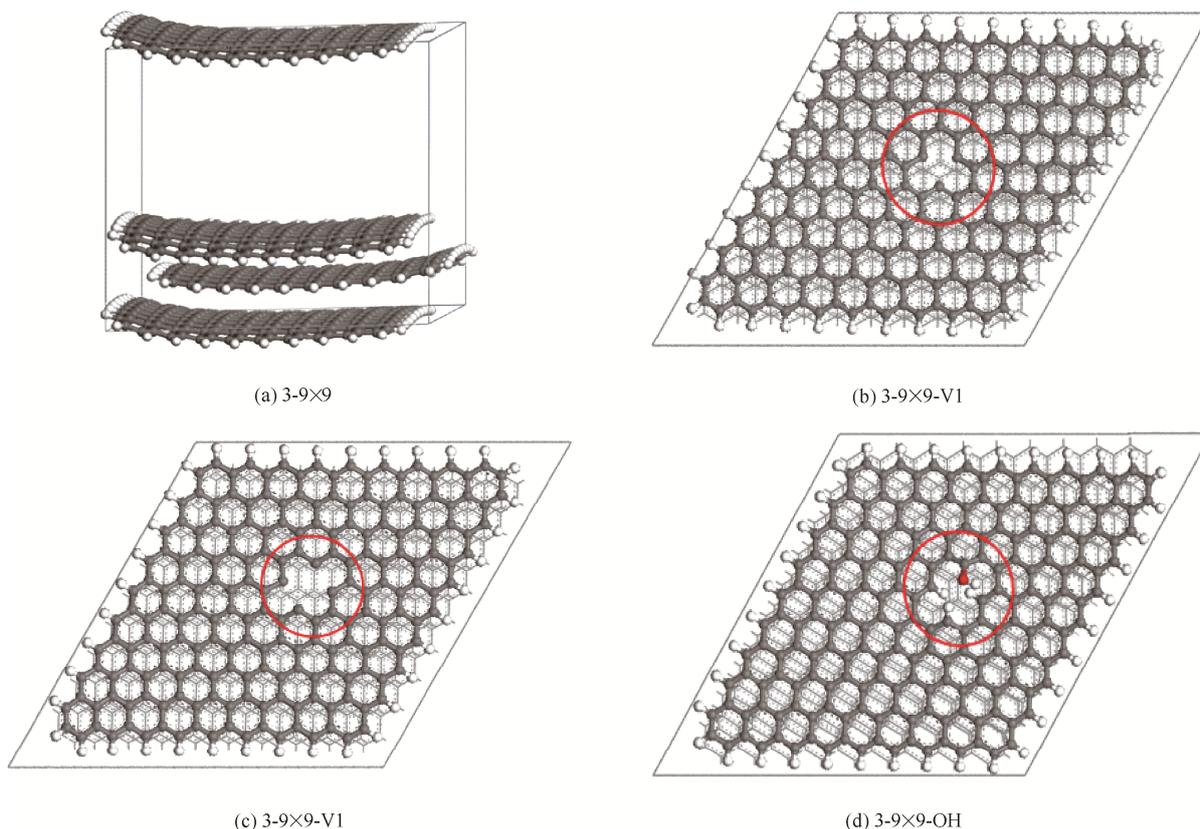


图 1 煤微晶结构模型

Fig.1 Models of microcrystal structures of coal

于这些结果得到了各个微晶结构参数的范围，列于表 1，基本涵盖了煤微晶结构参数的变化范围。

另外，构造煤中缺陷的存在也是造成其物理行为变化的关键因素^[21]，在煤的演化过程中，含氧官能团的主要存在形式也发生着变化。因此，有必要构建含有不同缺陷类型和含氧官能团类型的煤结构模型，以获得造成构造煤层气吸附量高、扩散快的主要因素。

根据表 1 中的数据，获得了一系列以煤的某一方面特征为变量的煤分子模型。模型采用 $N-L_a$ 的命名方式，如 3-5×5 表示芳香单元堆砌层数为 3，芳香单元延展度为 5×5 的煤分子模型。其中，以芳香单元延展度 L_a 为变量的有 5 个模型；以芳香单元

堆砌层数 N 为变量的有 7 个模型；以表面所含缺陷类型为变量的有 2 个模型，其中 V1 表示单缺陷、V2 表示次生缺陷；以表面所含含氧官能团类型为变量的有 4 个模型。由于 3-9×9 的表面可以很好地排除边界效应的影响，因此各类模型的构建以煤分子模型 3-9×9 为基础，进而分别研究了不同缺陷和含氧官能团类型的影响。所构建的煤分子模型共 $5+7-1+2+4=17$ 个。部分煤分子模型的结构见图 1，各模型的微晶结构参数列于表 2 中。

1.2 吸附模拟

采用 Monte Carlo 统计方法^[24]对煤层气中甲烷分子的吸附行为进行研究，采用的模拟软件为 Materials Studio 5.5。甲烷分子及各个模型的几何构

表 2 所构建煤模型的微晶结构参数

Table 2 Microcrystal structure parameters of established coal models

Model	L_a/nm	L_c/nm	L_a/L_c	N	n
3-5×5	13.642	10.2—11.4	1.20—1.34	3	75
3-6×6	16.053	10.2—11.4	1.41—1.57	3	108
3-7×7	17.903	10.2—11.4	1.57—1.76	3	147
3-8×8	20.313	10.2—11.4	1.78—1.99	3	192
3-9×9	22.164	10.2—11.4	1.94—2.17	3	243
4-5×5	13.642	13.6—15.2	0.90—1.00	4	100
5-5×5	13.642	17.0—19.0	0.72—0.80	5	125
6-5×5	13.642	20.4—22.8	0.60—0.67	6	150
7-5×5	13.642	23.8—26.6	0.51—0.57	7	175
8-5×5	13.642	27.2—30.4	0.45—0.50	8	200
9-5×5	13.642	30.6—34.2	0.40—0.45	9	225
3-9×9-V1	22.164	10.2—11.4	1.94—2.17	3	241
3-9×9-V2	22.164	10.2—11.4	1.94—2.17	3	240
3-9×9-OH	22.164	10.2—11.4	1.94—2.17	3	240
3-9×9-COOH	22.164	10.2—11.4	1.94—2.17	3	240
3-9×9-OCH ₃	22.164	10.2—11.4	1.94—2.17	3	240
3-9×9-C=O	22.164	10.2—11.4	1.94—2.17	3	240

型首先通过 Forcite 模块中的 Geometry Optimization 任务完成, 使体系能量达到最小, 同时表面电荷呈电中性, 得到其稳定结构。再启动 Sorption 模块下的 Fix pressure 任务模拟煤分子模型对甲烷气体分子的吸附量, 得到固定压力下甲烷分子在煤分子模型中的饱和吸附量。

整个模拟过程采用 COMPASS 力场^[25-26], 方法为 Metropolis, Quality 采用 Medium, 电子势和范德华势分别采用 Ewald^[27]和 Atom based 方法进行统计处理。模拟过程中前 10000 步用于使体系达到平衡, 后 100000 步用来统计所需的热力学性质。

1.3 扩散模拟

关于甲烷单组分气体分子在不同煤分子模型表面的扩散行为, 采用 Materials Studio 5.5 软件中的 Discover 模块模拟。模拟过程是在周期性条件下进行的, 采用 COMPASS 力场计算相互作用, 各分子的起始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生。分子动力学模拟选用 NVT 系综 (恒定粒子数、恒定体积、恒定压力), 压力为 10 MPa, 温度为 303 K。模拟时采用的控温方法为 Andersen^[28]。总模拟时间为 2000 ps, 时间步长为 1.0 fs, 每 1000 步记录一次体系的轨迹信息 (帧, frame), 便于进行下一步分析。

完成分子动力学模拟后, 分析原子轨迹可以获得均方位移 (mean square displacement, MSD), 进

一步则可以计算出气体分子的扩散系数 (D)。由于受结构外界环境的影响, 在爱因斯坦扩散之前常常发生异常扩散 (非爱因斯坦扩散)^[29], 而这一部分不用于分析扩散行为。扩散系数主要描述的是扩散粒子的随机走动, 通过爱因斯坦扩散公式^[30]求得

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_i^n \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

式中, $R_i(t)$ 为第 i 个分子或粒子在 t 时刻的位置; $R_i(0)$ 为第 i 个分子或粒子在初始时刻的位置。

因此, 有必要在计算扩散系数之前验证此扩散是否符合爱因斯坦扩散^[31]。确认的方法为: 作关于 MSD 与 t 的对数曲线, 如果为直线则表示模拟过程已经收敛。此外, 对数曲线的斜率 m 的大小可以作为判断爱因斯坦扩散发生的依据, 当 $m < 1$ 时表示发生的是异常扩散, 当 $m = 1$ 时则表示发生了爱因斯坦扩散^[32]。

2 结果与讨论

2.1 煤层气的吸附行为

甲烷依靠弱相互作用吸附在煤表面^[33]。采用 10 MPa 的压力, 303 K 的温度来模拟当前矿井条件^[3], 根据 Peng-Robinson 方程^[34]得到甲烷在上述压力和温度下的逸度为 8287.1 kPa。模型首先经过优化得到最稳定的构型, 然后通过固定压力下的模拟得到给定压力下模型所能吸附的甲烷的最大量。

吸附模拟可以得到模型所能吸附气体分子的最大量, 即绝对吸附量, 它包含了吸附在多孔材料孔壁上以吸附相形式存在的气体分子, 以及存在于多孔材料孔内以气相形式存在的气体分子。而实际中用于比较的是超额吸附量, 即只包含吸附在多孔材料孔壁上以吸附相形式存在的气体分子。通过式 (2)^[35]可以将绝对吸附量 (N_{abs}) 转化为超额吸附量 (N_{exc})

$$N_{\text{exc}\{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\}} = \frac{1}{m_{\text{cell}\{\text{g} \cdot \text{u.c.}^{-1}\}}} \left(3.72 \times 10^{-20} N_{\text{abs}\{\text{u.c.}^{-1}\}} - 1.06 \times 10^{-22} V_{\text{p}\{\text{Å}^3 \cdot \text{u.c.}^{-1}\}} \right) \quad (2)$$

式中, N_{exc} 为超额吸附量; m_{cell} 为每个超晶胞的质量; N_{abs} 为绝对吸附量, 即每个晶胞中吸附的气体分子数; V_{p} 为分子模型的空隙体积。煤分子结构的空隙体积可以通过 Materials Studio 中的 Connolly^[36]任务获得, 在此过程中 Connolly 半径设为 1 Å^[37] (1 Å = 10⁻¹⁰ m); 甲烷气体在 10 MPa、303 K 下的密度为 75798.5 g · m⁻³。

2.1.1 芳香单元延展度对煤层气吸附量的影响 通过 Connolly 任务和 Fix pressure 任务分别得到了不

表 3 不同芳香单元延展度下煤分子的空隙体积及对甲烷的吸附量

Table 3 Void volumes of coal in different L_a and its adsorption amount of methane

Model	$m_{\text{cell}} \times 10^{21} / \text{g} \cdot \text{u.c.}^{-1}$	$V_p / \text{\AA}^3 \cdot \text{u.c.}^{-1}$	$N_{\text{abs}} / \text{u.c.}^{-1}$	$N_{\text{exc}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
3-5×5	4.30	3184.70	26.67	152.33
3-6×6	5.87	4136.79	35.61	150.94
3-7×7	7.68	5206.73	45.96	150.64
3-8×8	9.76	6410.54	57.07	147.90
3-9×9	12.03	7731.10	70.01	148.35

Note: u.c. is short for unit cell.

同芳香单元延展度下煤的空隙体积 (V_p) 和煤层气的绝对吸附量 (N_{abs}), 结果列于表 3 中。

可以看出, 随着芳香单元延展度的增大, 煤分子结构的空隙体积由 3184.70 \AA^3 增加到 7731.10 \AA^3 , 绝对吸附量由 26.67 u.c.^{-1} 增加到 70.01 u.c.^{-1} , 超额吸附量几乎没有变化, 在 $147.90 \sim 152.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 之间浮动。这是由于绝对吸附量表示的是单个晶胞中吸附甲烷气体分子的数量, 其数值与煤分子表面的吸附位点密切相关, 甲烷气体分子单层吸附在煤分子表面时, 芳香单元延展度越大, 所提供的吸附位点则越多; 而超额吸附量表示的是单位质量的煤吸附甲烷气体的体积, 其数值不仅与表面的吸附位点有关, 还与煤的分子质量及空隙体积有关。因此延展度由 5×5 增加到 9×9 时, 由于吸附位点的增加, 使得煤分子对甲烷气体分子的绝对吸附量增加, 同时由于单位质量的煤吸附位点不变, 造成煤对甲烷气体分子的超额吸附量基本不变。因此可以得出, 煤分子结构中的芳香单元延展度并不是影响甲烷气体分子实际吸附量的因素。

2.1.2 芳香单元堆砌层数对煤层气吸附量的影响 同样地, 对不同芳香单元堆砌层数的煤分子模型也进行了定压吸附甲烷气体分子的模拟。不同芳香单元堆砌层数下, 煤分子的空隙体积及对甲烷气体分子的绝对吸附量和超额吸附量见表 4。

从表可见, 芳香单元堆砌层数由 3 变化到 9 时, 煤分子的空隙体积略微增加, 整体变化不大, 在 $3184.70 \sim 3411.73 \text{ \AA}^3$ 之间浮动。煤分子模型堆砌层数不同时, 受延展度影响的表面吸附位点数没有发生变化, 因此对甲烷气体分子的绝对吸附量基本保持不变, 浮动范围为 $23.98 \sim 26.74 \text{ u.c.}^{-1}$ 。但增加芳香单元堆砌层数, 会导致煤分子的分子质量增加, 当模型表面吸附的甲烷气体分子数基本相当时 (绝对吸附量相当), 分子质量的增加会使得单位质量的

表 4 不同芳香单元堆砌层数下煤分子的空隙体积及对甲烷的吸附量

Table 4 Void volumes of coal in different N and its adsorption amount of methane

Model	$m_{\text{cell}} \times 10^{21} / \text{g} \cdot \text{u.c.}^{-1}$	$V_p / \text{\AA}^3$	$N_{\text{abs}} / \text{u.c.}^{-1}$	$N_{\text{exc}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
3-5×5	4.30	3184.70	26.67	152.33
4-5×5	5.73	3232.82	26.25	110.63
5-5×5	7.16	3283.33	26.54	89.27
6-5×5	8.59	3382.86	26.74	74.04
7-5×5	10.02	3385.76	25.95	60.48
8-5×5	11.46	3411.73	24.89	49.24
9-5×5	12.89	3389.87	23.98	41.32

表 5 不同表面结构下煤分子的空隙体积及对甲烷的吸附量

Table 5 Void volumes of coal in different surface structure and its adsorption amount of methane

Model	$m_{\text{cell}} \times 10^{21} / \text{g} \cdot \text{u.c.}^{-1}$	$V_p / \text{\AA}^3$	$N_{\text{abs}} / \text{u.c.}^{-1}$	$N_{\text{exc}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
3-9×9	12.03	7731.10	70.01	148.35
3-9×9-V1	12.01	7777.89	67.84	141.46
3-9×9-V2	11.99	7755.33	68.74	144.70
3-9×9-OH	12.02	7690.37	67.66	141.51
3-9×9-COOH	12.07	7667.82	67.17	139.66
3-9×9-OCH ₃	12.05	7661.76	66.84	138.97
3-9×9-C=O	12.04	7718.98	67.37	140.13

煤对甲烷气体的吸附体积减少, 即超额吸附量降低。如表 4 所示, 在不同芳香单元堆砌层数的煤分子中, 煤对甲烷气体分子的超额吸附量由 $N=3$ 时的 $152.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $N=9$ 时的 $41.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 且在堆砌层数较低时降低趋势更为明显。

2.1.3 缺陷及含氧官能团类型对煤层气吸附量的影响 随后, 为了研究煤分子表面上存在不同缺陷及含氧官能团对甲烷气体分子吸附量的影响, 对含有不同缺陷和含氧官能团的煤分子进行了定压吸附甲烷气体分子的模拟。不同表面结构下煤分子的空隙体积及对甲烷气体分子的绝对吸附量和超额吸附量见表 5。

缺陷和含氧官能团的存在对煤分子空隙体积的影响不大, 单缺陷、次生缺陷下煤分子的空隙体积分别为 7777.89 和 7755.33 \AA^3 , 其值略高于煤分子模型 $3-9 \times 9$ (7731.10 \AA^3), 含氧官能团存在下煤分子的空隙体积在 $7661.76 \sim 7718.98 \text{ \AA}^3$ 范围内, 整体略低于煤分子模型 $3-9 \times 9$ 。

对比绝对吸附量可以发现, 缺陷和含氧官能团的存在会使单个晶胞中吸附的甲烷分子数减少, 这是由于表面对甲烷气体分子的吸附位点减少了。同

样, 煤分子对甲烷的超额吸附量也并没有由于表面结构的变化而发生很大的变化, 但仍可以看出, 单位质量的煤对甲烷气体的吸附体积有略微降低。其中, 煤分子模型 3-9×9 中单位质量的煤对甲烷气体的饱和吸附量为 $148.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 模型 3-9×9-V1 和 3-9×9-V2 对甲烷分子的超额吸附量分别为 141.46 和 $144.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; 模型 3-9×9-OH、3-9×9-COOH、3-9×9-OCH₃ 和 3-9×9-C=O 对甲烷分子的超额吸附量分别为 141.51 、 139.66 、 138.97 和 $140.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

因此, 当有缺陷和官能团存在时会降低煤层对甲烷分子的吸附量, 这与 Hao 等^[38]的观点一致, 表明煤的石墨化程度越高, 其对煤层气的吸附量也就越大。而构造煤在经过一系列的应力降解和应力缩聚作用后, 会大大降低结构中官能团及侧链的含量^[17], 提高石墨化程度, 导致石墨化程度高于同一时期原生结构煤的构造煤往往含有较大的煤层气吸附量, 容易发生煤与瓦斯突出现象。

2.1.4 影响煤层气吸附量的分子结构 将煤分子结构中的芳香单元延展度、芳香单元堆砌层数及表面含有的缺陷和含氧官能团类型作为变量, 构建了 17 个不同的煤分子模型。通过不同煤分子结构下甲烷气体分子在表面的吸附情况, 可以得到影响煤层气宏观吸附量的微观结构。其中, 芳香单元延展度通过改变煤表面的吸附位点来影响煤层气的绝对吸附量; 芳香单元堆砌层数通过改变煤的分子质量来影响煤层气的超额吸附量。总体来说, 芳香单元延展度并不会影响单位质量的煤对煤层气的吸附体积, 而随着芳香单元堆砌层数的增加及表面缺陷和官能团的存在, 单位质量的煤对煤层气的吸附体积呈逐渐降低的趋势, 且在较低层数下, 煤分子中芳香单元堆砌层数的变化对吸附量的影响较大。

然而, 构造应力一方面使构造煤分子结构的聚合、缩合作用增强, 导致芳香单元延展度和堆砌度增加^[7,17], 另一方面造成煤层气吸附量增加^[3-4], 这与本节模拟结果不符。因此可以判断: 煤分子结构并不是影响煤层气吸附量高低的主要因素, 造成构造煤层气高吸附量的主要因素应该是纳米级孔结构的变化。

2.2 煤层气的扩散行为

扩散系数是基于统计原理获得的, 为了提高精度, 模拟过程中必须保证有一定数量的样本数才能避免明显的涨落现象, 这就需要将原来的单胞扩大。因此, 为了确定分子动力学模拟的初始模型, 首先

要将饱和和吸附甲烷分子后的煤分子模型的单胞进行不同程度的扩大。选取的煤分子模型分别是分子结构中芳香单元堆砌层数和芳香单元延展度最小的模型 3-5×5, 芳香单元堆砌层数最大的模型 9-5×5 及芳香单元延展度最大的模型 3-9×9。3 个结构的单胞分别扩大到 $1 \times 1 \times 1$ 、 $2 \times 1 \times 1$ 和 $2 \times 2 \times 1$, 得到的 9 个结构含有不同的样本数, 分别对其进行了 20 次分子动力学模拟。表 6 列出了各个单胞中样本数与扩散系数的合格数之间的关系。

表中的数据显示当样本数接近 90 时, 数据可重复性较为可靠。芳香单元延展度最小、单胞吸附甲烷分子数最少的模型 $x-5 \times 5$ 满足样本数大于 90 时, 需要使单胞扩大到 $2 \times 2 \times 1$ 。因此为了保证所有模型进行动力学模拟的样本数大于 90, 选择饱和和吸附甲烷分子后、单胞为 $2 \times 2 \times 1$ 的结构作为扩散模拟的初始构型。

将达到饱和和吸附后的煤结构进行分子动力学模拟, 模拟条件为 303 K、10 MPa, 得到了以不同芳香单元延展度、不同芳香单元堆砌层数及表面不同缺陷和含氧官能团类型为变量的煤结构的扩散系数, 见表 7。

表 6 不同样本数下扩散系数的合格数

Table 6 Qualified number of diffusion coefficient under different number of samples

Sample number	Qualified number
24	4
27	4
48	6
54	7
69	7
96	11
108	6
138	9
276	9

表 7 不同煤结构模型中甲烷的扩散系数

Table 7 Diffusion coefficients of methane in different models

Model	$D \times 10^{10} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Model	$D \times 10^{10} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Model	$D \times 10^{10} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
3-5×5	1.19	4-5×5	1.84	3-9×9-V1	4.39
3-6×6	1.93	5-5×5	2.77	3-9×9-V2	2.70
3-7×7	2.39	6-5×5	1.85	3-9×9-OH	3.06
3-8×8	2.92	7-5×5	1.75	3-9×9-COOH	2.39
3-9×9	3.19	8-5×5	2.06	3-9×9-OCH ₃	3.12
		9-5×5	2.43	3-9×9-C=O	3.37

2.2.1 不同芳香单元延展度下煤层气的扩散系数 以芳香单元延展度为变量,对结构进行多次分子动力学模拟,获得扩散系数,取平均值,即得到甲烷气体分子在各结构中的平均扩散系数。从数据分析可得,芳香单元延展度的增大使得甲烷在煤分子中的扩散系数增大。在芳香单元延展度为 5×5 时,甲烷的扩散系数仅为 $1.19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,芳香单元延展度增加到 6×6 时,甲烷的扩散系数显著增加,达到 $1.93 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。甲烷的扩散系数随着芳香单元延展度的持续增加而不断增加,当芳香单元延展度为 9×9 时,扩散系数已经达到了 $3.19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,但增加量要比延展度较低时有所降低。构造煤在形成过程中受到构造应力的作用,使得芳香单元延展度增加,有序性增强,而芳香单元延展度的增加恰恰是造成煤层气扩散系数增大的关键因素,由此可以解释构造煤中煤层气扩散速率高于相应原生结构煤的现象^[8]。

2.2.2 不同芳香单元堆砌层数下煤层气的扩散系数 芳香单元堆砌层数是构造应力影响下煤分子结构的重要变量。从表 7 可以看出,芳香单元堆砌层数增加过程中,甲烷气体分子在煤分子中的扩散系数发生明显的变化。随芳香单元堆砌层数的增加,甲烷气体分子的扩散系数表现出先增大后减小再增大的特点,整体呈“N”形趋势,如图 2 所示。当芳香单元堆砌层数从 3 增加到 5 时,甲烷气体分子在煤分子中的扩散系数由 $1.19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $2.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;然而随着芳香单元堆砌层数继续增加,甲烷气体分子的扩散系数从模型 $5-5 \times 5$ 中的 $2.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 降低到模型 $7-5 \times 5$ 中的 $1.75 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;当芳香单元堆砌层数从 7 增加到 9

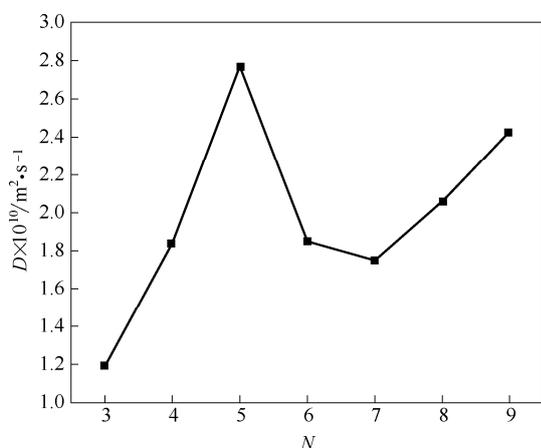


图 2 堆砌层数变化下甲烷的扩散行为

Fig.2 Diffusion behavior of methane with changes of number of basic structural unit

时,甲烷气体分子的扩散系数又呈增加的趋势,从模型 $7-5 \times 5$ 中的 $1.75 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到模型 $9-5 \times 5$ 中的 $2.43 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外,当芳香单元堆砌层数较低时,其变化对甲烷气体扩散行为的影响更加明显。堆砌层数从 3 增加到 5,甲烷气体的扩散系数增加了 $1.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;堆砌层数从 5 增加到 7,甲烷气体的扩散系数降低了 $1.02 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;堆砌层数从 7 增加到 9,甲烷气体的扩散系数增加了 $0.68 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

本节只模拟了 10 MPa、303 K 下不同芳香单元堆砌层数下煤层气的扩散行为,虽然得出煤层气的扩散系数随芳香单元堆砌层数的增加呈“N”形趋势,但由于外界环境条件的局限性,并不能充分说明煤层气的扩散系数随芳香单元堆砌层数的增加先增加后减小再增加,而只能说明其不是一个单调的变化过程,而是一个受多种因素共同作用的复杂过程。

2.2.3 表面缺陷及含氧官能团对煤层气扩散系数的影响 煤分子表面单缺陷的存在对甲烷扩散的影响是最大的,扩散系数为 $4.39 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,而在近石墨化的煤分子模型 $3-9 \times 9$ 中,甲烷气体分子的扩散系数为 $3.19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,因此单缺陷的存在使得甲烷在煤分子中的扩散系数增加了 $1.20 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,有利于甲烷气体的扩散。然而,煤分子表面次生缺陷位的存在却降低了甲烷气体分子的扩散系数,仅为 $2.70 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,故次生缺陷的存在不利于甲烷气体的扩散。

分析煤分子表面不同含氧官能团存在时甲烷气体分子的扩散系数,可以发现,仅当表面有羰基存在的情况下,甲烷的扩散系数要比在类石墨化的分子模型 $3-9 \times 9$ 中高,其扩散系数为 $3.37 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,表面羧基的存在很大程度上降低了甲烷的扩散系数,其扩散系数为 $2.39 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,这与构造煤中含有较多的羰基,较少的羧基、醚键有关^[19]。表面存在羟基和甲氧基时,甲烷气体分子的扩散系数分别为 3.06×10^{-10} 和 $3.12 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,与近石墨化的模型 $3-9 \times 9$ 相差不大。

2.2.4 不同空隙下煤层气的扩散 为了研究宏观裂隙对煤层气扩散行为的影响,将煤结构模型 $3-5 \times 5$ 的真空层设置为不同厚度,分别为 13、18 和 23 Å。这个真空层厚度可以较好模拟芳香层片间隙的大小和宏观裂隙的大小。模拟过程首先将 25 个甲烷分子分别吸附在 3 个不同真空层厚度的煤模型中,再将单胞扩大为 $2 \times 2 \times 1$,保证扩散的样本数符合要求,进行多次重复的动力学模拟。不同真空层厚度下煤

表 8 不同真空层厚度下甲烷的扩散系数

Table 8 Diffusion coefficients of methane in different vacuum layer

Vacuum layer thickness/Å	$D \times 10^{10} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
13	1.10
18	4.72
23	7.64

层气的扩散系数见表 8。

真空层厚度越大代表实际情况下煤层气运移的宏观裂隙越大。当真空层厚度为 13 Å 时, 甲烷分子的扩散系数为 $1.10 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 当煤分子结构中的真空层厚度增加到 18 Å 时, 即煤体宏观裂隙增加, 此时甲烷分子的扩散系数为 $4.72 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 相比于真空层厚度为 13 Å 时的扩散系数增加了 $3.62 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 当结构中的真空层厚度继续增加到 23 Å 时, 甲烷分子的扩散系数为 $7.64 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 相比于真空层厚度为 18 Å 时的扩散系数增加了 $2.92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。可以看出真空层厚度略微增加, 就能引起煤层气扩散系数的大幅度提高, 因此煤结构中大的裂隙更有利于煤层气的扩散。

2.2.5 影响煤层气扩散行为的分子结构 通过对不同结构扩散系数的模拟可得, 煤层气的扩散系数与芳香单元延展度的变化呈正比, 由此可以解释构造煤中煤层气扩散速率高于相应原生结构煤的现象^[8-9]。煤层气的扩散系数随着芳香单元堆砌层数的增加并不是一个单调的变化过程, 而是一个受多种因素共同作用的复杂过程。煤分子表面含有不同缺陷和含氧官能团时, 对煤层气的扩散系数有不同程度的影响, 其中, 单缺陷的存在能够增加煤层气的扩散系数, 而次生缺陷的存在则降低煤层气的扩散系数。比较 4 种含氧官能团对煤层气扩散行为的影响发现, 只有当表面存在羰基的情况下, 扩散系数要高于类石墨化的煤分子模型 3-9×9, 表面羧基的存在很大程度上降低了煤层气的扩散系数, 而当表面存在羟基和甲氧基时, 煤层气的扩散系数与近石墨化的煤分子模型 3-9×9 相差不大。这与构造煤中含有较多的羰基, 较少的羧基、醚键是符合的。真空层厚度越大, 煤层气的扩散系数越大。因此, 煤结构中大的裂隙更有利于煤层气的扩散。

2.3 煤层气扩散微观模型

李志强等^[39]指出煤粒中煤层气扩散系数的大小取决于温度、流体黏度与分子大小, 并与扩散分子流动的平均速度平方呈正比。因此煤层气的扩散系数并非常数, 而是随时间延长呈动态衰减, 基于

这一关键特点, 通过如下假设提出了煤颗粒径向异性扩散系数模型。

假设: ①煤粒为同径均质、异径异性的径向异性球体; ②煤基质(扩散)孔隙系统由多尺度、大小不一的非均质多级孔隙组成, 扩散系数假设为随着时间延长而变化的变量 D ; ③扩散过程采用 Fick 定律描述。

在煤颗粒模型中, 径向结构是不均匀的(同径同质), 同时假定煤颗粒中贮存煤层气分子的扩散在径向上是先颗粒表层后颗粒内层(先外后内)。那么, 在煤颗粒径向向外方向的芳香层片延展度和间距增大(可能对应着孔隙的增大), 含氧官能团和结构缺陷减少。这些因素均可共同导致沿径向煤大分子对煤层气分子束缚作用的减小, 引起煤颗粒中煤层气扩散系数随径向增加, 从而导致煤层气分子扩散系数表现出先大后小随时间衰减的实验结果。

为了将煤层气运移的微观影响因素与宏观表现相结合, 在煤颗粒径向异性扩散系数模型的基础上, 依据煤分子结构与外界环境对煤层气吸附及运移的影响结果, 提出了煤颗粒径向不均质的煤层气扩散微观模型。如图 3 所示。

3 结 论

依据实验获得的一系列煤的微晶结构参数, 构建了 17 个以煤的某一方面特征为变量的煤分子模型, 通过 Monte Carlo 模拟方法与分子动力学模拟相结合, 分别获得各个煤分子结构对煤层气的吸附量和扩散系数, 用于研究煤层气的吸附与扩散。模拟温度为 303 K, 压力为 10 MPa。模拟结果表明: 芳香单元延展度并不会影响单位质量的煤对煤层气的吸附体积; 而随着芳香单元堆砌层数的增加及表面缺陷和官能团的存在, 单位质量的煤对煤层气的吸附体积呈逐渐降低的趋势, 且在较低层数下, 芳香单元堆砌层数的变化对吸附量的影响较大。但是, 煤分子结构并不是影响煤层气吸附量高低的主要因素, 造成构造煤煤层气高吸附量的主要因素应该是纳米级孔结构的变化。

随着芳香单元延展度的增加, 煤层气在表面的扩散系数增大, 且在延展度较小时所引起的变化更加明显; 随着芳香单元堆砌层数的增加, 煤层气在表面的扩散系数并不是一个单调的变化过程, 而是一个受多种因素共同作用的复杂过程; 单缺陷和含氧官能团—C=O 的存在, 提高了煤层气的扩散速率; 煤结构中大的裂隙更有利于煤层气的扩散。

在煤颗粒径向异性扩散系数模型的基础上, 依

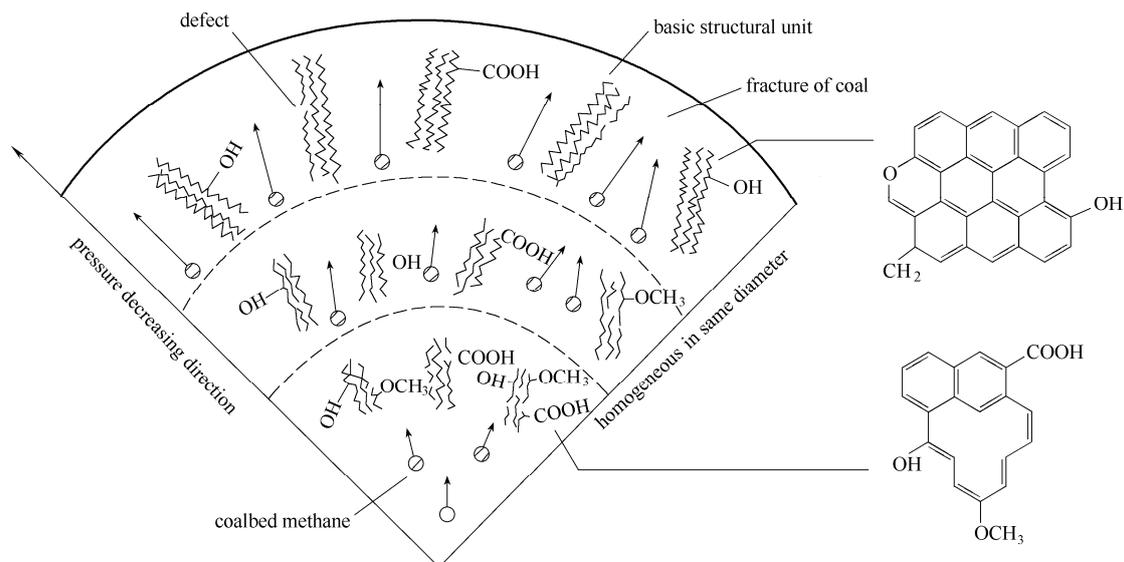


图 3 煤颗粒径向不均质的煤层气扩散微观模型

Fig.3 Micro model of coalbed methane diffusion for coal particles of radial heterogeneous

据煤分子结构与外界环境对煤层气吸附及运移的影响结果,提出了煤颗粒径向不均质的煤层气扩散微观模型,进而将煤层气运移的微观影响因素与宏观表现相结合。

References

[1] 朱兴珊, 徐凤银. 论构造应力场及其演化对煤和瓦斯突出的主控作用 [J]. 煤炭学报, 1994, 19 (3): 304-313. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.1994.03.011.
 ZHU X S, XU F Y. The controlling effect of tectonic stress field and its evolution on coal and gas outburst [J]. J. China Coal Soc., 1994, 19 (3): 304-313. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.1994.03.011.

[2] LEI D J, LI C W, ZHANG Z M, et al. Coal and gas outburst mechanism of the "Three Soft" coal seam in western Henan [J]. Min. Sci. Technol., 2010, 20 (5): 712-717. DOI: 10.1016/S1674-5264(09)60268-4.

[3] JU Y W, JIANG B, HOU Q L, et al. Behavior and mechanism of the adsorption desorption of tectonically deformed coals [J]. Chinese Sci. Bull., 2009, 54 (1): 88-94. DOI: 10.1007/s11434-008-0412-4.

[4] 王向浩, 王延斌, 高莎莎, 等. 构造煤与原生结构煤的孔隙结构及吸附性差异 [J]. 高校地质学报, 2012, 18 (3): 528-532. DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2012.03.003.
 WANG X H, WANG Y B, GAO S S, et al. Differences in pore structures and absorptivity between tectonically deformed and undeformed coals [J]. Geol. J. China U., 2012, 18 (3): 528-532. DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2012.03.003.

[5] PAN J N, HOU Q L, JU Y W, et al. Coalbed methane sorption related to coal deformation structures at different temperatures and pressures [J]. Fuel, 2012, 102: 760-765. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.07.023.

[6] 曹代勇, 李小明, 魏迎春, 等. 构造煤与原生结构煤的热解成烃特征研究 [J]. 煤田地质与勘探, 2005, 33 (4): 39-41.
 CAO D Y, LI X M, WEI Y C, et al. Study on pyrogenation hydrocarbon generation character of deformed coal and undeformed coal [J]. Coal Geol. Explor., 2005, 33 (4): 39-41.

[7] 张玉贵, 张子敏, 曹运兴. 构造煤结构与瓦斯突出 [J]. 煤炭学报, 2007, 32 (3): 281-284. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2007.03.013.
 ZHANG Y G, ZHANG Z M, CAO Y X. Deformed-coal structure and control to coal-gas outburst [J]. J. China Coal Soc., 2007, 32 (3): 281-284. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2007.03.013.

[8] 李云波, 张玉贵, 张子敏, 等. 构造煤瓦斯解吸初期特征实验研究 [J]. 煤炭学报, 2013, 38 (1): 15-20. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2013.01.017.
 LI Y B, ZHANG Y G, ZHANG Z M, et al. Experimental study on gas desorption of tectonic coal at initial stage [J]. J. China Coal Soc., 2013, 38 (1): 15-20. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2013.01.017.

[9] 魏建平, 陈永超, 温志辉. 构造煤瓦斯解吸规律研究 [J]. 煤矿安全, 2008, (8): 1-3. DOI: 10.13347/j.cnki.mkaq.2008.08.013.
 WEI J P, CHEN Y C, WEN Z H. Study of gas desorption laws of tectonically coal [J]. Safety in Coal Mines, 2008, (8): 1-3. DOI: 10.13347/j.cnki.mkaq.2008.08.013.

[10] 降文萍, 崔永君, 张群, 等. 不同变质程度煤表面与甲烷相互作用的量子化学研究结果 [J]. 煤炭学报, 2007, 32 (3): 292-295. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2007.03.016.
 JIANG W P, CUI Y J, ZHANG Q, et al. The quantum chemical study on different rank coals surface interacting with methane [J]. J. China Coal Soc., 2007, 32 (3): 292-295. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2007.03.016.

[11] QIU N X, XUE Y, GUO Y, et al. Adsorption of methane on carbon models of coal surface studied by the density functional theory including dispersion correction (DFT-D3) [J]. Comput. Theor. Chem., 2012, 992: 37-47. DOI: 10.1016/j.comptc.2012.04.024.

[12] 陈昌国, 魏锡文, 鲜学福. 用从头计算法研究煤表面与甲烷分子的相互作用 [J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2000, 23 (3): 77-79.
 CHEN C G, WEI X W, XIAN X F. Ab initio study on the interaction between CH₄ and the coal surface [J]. J. Chongqing U., 2000, 23 (3): 77-79.

[13] LIU X Q, XUE Y, TIAN Z Y, et al. Adsorption of CH₄ on nitrogen- and boron-containing carbon models of coal predicted by density-functional theory [J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 285: 190-197. DOI:10.1016/j.apsusc.2013.08.035.

[14] HU H X, LI X C, FANG Z M, et al. Small-molecule gas sorption and

- diffusion in coal: molecular simulation [J]. *Energy*, 2010, **35** (7): 2939-2944. DOI: 10.1016/j.energy.2010.03.028.
- [15] JU Y W, LI X S. New research progress on the ultrastructure of tectonically deformed coals [J]. *Prog. Nat. Sci.*, 2009, **19** (11): 1455-1466. DOI: 10.1016/j.pnsc.2009.03.013.
- [16] JU Y W, YAN Z F, LI X S, *et al.* Structural characteristics and physical properties of tectonically deformed coals [J]. *J. Geol. Res.*, 2012, **2012**: 1-14. DOI: 10.1155/2012/852945.
- [17] CAO D Y, LI X M, ZHANG S R. Influence of tectonic stress on coalification: stress degradation mechanism and stress polycondensation mechanism [J]. *Sci. China Ser. D*, 2007, **50** (1): 43-54. DOI: 10.1007/s11430-007-2023-3.
- [18] LI X S, JU Y W, HOU Q L, *et al.* Response of macromolecular structure to deformation in tectonically deformed coal [J]. *Acta Geol. Sin.-Engl.*, 2013, **87** (1): 82-90. DOI: 10.1111/1755-6724.12032.
- [19] JU Y W, JIANG B, HOU Q L, *et al.* ^{13}C -NMR spectra of tectonic coals and the effects of stress on structural components [J]. *Sci. China Ser. D*, 2005, **48** (9): 1418-1437. DOI: 10.1360/04yd0199.
- [20] WANG Z R, JIANG B, CHEN L X. The influence of intensity and properties of tectonic stress on the process of coalification [J]. *J. Coal Sci. Eng.*, 2012, **18** (2): 158-162. DOI: 10.1007/s12404-012-0209-6.
- [21] LI X S, JU Y W, HOU Q L, *et al.* Spectra response from macromolecular structure evolution of tectonically deformed coal of different deformation mechanisms [J]. *Sci. China Earth Sci.*, 2012, **55** (8): 1269-1279. DOI: 10.1007/s11430-012-4399-y.
- [22] 姜波, 秦勇, 金法礼. 高温高压实验变形煤 XRD 结构演化 [J]. *煤炭学报*, 1998, **23** (2): 188-192. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.1998.02.016.
- JIANG B, QIN Y, JIN F L. XRD analysis of the structural evolution of deformed coal samples tested under high temperature and high confined pressure [J]. *J. China Coal Soc.*, 1998, **23** (2): 188-192. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.1998.02.016.
- [23] 屈争辉, 姜波, 汪吉林. 构造煤结构演化及其应力-应变环境 [J]. *高校地质学报*, 2012, **18** (3): 453-459. DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2012.03.017.
- QU Z H, JIANG B, WANG J L. Evolution of textures and stress-strain environments of tectonically-deformed coals [J]. *Geol. J. China U.*, 2012, **18** (3): 453-459. DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2012.03.017.
- [24] CRACKNELL R F, NICHOLSON D, QUIRKE N. A grand canonical Monte-Carlo study of Lennard-Jones mixtures in slit shaped pores [J]. *Mol. Phys.*, 1993, **80** (4): 885-897. DOI: 10.1080/00268979300102741.
- [25] SUN H. COMPASS: An *ab initio* force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102** (38): 7338-7364. DOI: 10.1021/jp980939v.
- [26] BUNTE S W, SUN H. Molecular modeling of energetic materials: the parameterization and validation of nitrate esters in the COMPASS forcefield [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104** (11): 2477-2489. DOI: 10.1021/jp991786u.
- [27] LIU Y L, HU C J, ZHAO C C. Efficient parallel implementation of Ewald summation in molecular dynamics simulations on multi-core platforms [J]. *Comput. Phys. Commun.*, 2011, **182** (5): 1111-1119. DOI: 10.1016/j.cpc.2011.01.007.
- [28] ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, **72** (4): 2384-2393. DOI: 10.1063/1.439486.
- [29] MÜLLER-PLATHE F, ROGERS S C, VAN GUNSTEREN W F. Computational evidence for anomalous diffusion of small molecules in amorphous polymers [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **199** (3/4): 237-243. DOI: 10.1016/0009-2614(92)80112-O.
- [30] EINSTEIN A. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement* [M]. New York: Dover Publication, Inc., 1956.
- [31] YANG J Z, LIU Q L, WANG H T. Analyzing adsorption and diffusion behaviors of ethanol/water through silicalite membranes by molecular simulation [J]. *J. Membrane Sci.*, 2007, **291** (1/2): 1-9. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.12.025.
- [32] LIU Q L, HUANG Y. Transport behavior of oxygen and nitrogen through organasilicon-containing polystyrenes by molecular simulation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110** (35): 17375-17382. DOI: 10.1021/jp063174x.
- [33] 王继仁, 邓存宝, 邓汉忠. 煤与瓦斯突出微观机理研究 [J]. *煤炭学报*, 2008, **33** (2): 131-135. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2008.02.016.
- WANG J R, DENG C B, DENG H Z. Study on the microcosmic mechanism for coal-gas outburst [J]. *J. China Coal Soc.*, 2008, **33** (2): 131-135. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2008.02.016.
- [34] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state [J]. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 1976, **15** (1): 59-64. DOI: 10.1021/i160057a011.
- [35] JHON Y H, CHO M, JEON H R, *et al.* Simulations of methane adsorption and diffusion within alkoxy-functionalized IRMOFs exhibiting severely disordered crystal structures [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111** (44): 16618-16625. DOI: 10.1021/jp0749470.
- [36] CONNOLLY M L. Analytical molecular surface calculation [J]. *J. Appl. Cryst.*, 1983, **16**: 548-558. DOI: 10.1107/S0021889883010985.
- [37] ZEITLER T R, ALLENDORF M D, GREATHOUSE J A. Grand canonical Monte-Carlo simulation of low-pressure methane adsorption in nanoporous framework materials for sensing applications [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116** (5): 3492-3502. DOI: 10.1021/jp208596e.
- [38] HAO S X, WEN J, YU X P, *et al.* Effect of the surface oxygen groups on methane adsorption on coals [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **264**: 433-442. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.10.040.
- [39] 李志强, 王登科, 宋党育. 新扩散模型下温度对煤粒瓦斯动态扩散系数的影响 [J]. *煤炭学报*, 2015, **40** (5): 1055-1064. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2014.1218.
- LI Z X, WANG D K, SONG D Y. Influence of temperature on dynamic diffusion coefficient of CH_4 into coal particles by new diffusion model [J]. *J. China Coal Soc.*, 2015, **40** (5): 1055-1064. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2014.1218.