文章编号:1671-8097(2016)02-0092-05

DOI:10.13738/j.issn.1671-8097.2016.02.002

微狭缝中甲烷吸附特性的分子动力学模拟

陈 磊,黄鼎斌,李仲珍,何雅玲,陶文铨*

(西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室,陕西 西安 710049)

摘要:为了研究甲烷在纳米尺度狭缝中的吸附特性,采用分子动力学模拟的方法研究了温度、压力以及狭缝 表面的水滴对甲烷吸附情况的影响。研究表明:降低温度和增大压力均能使吸附相的密度增大、吸附层的层 数增加、吸附区扩大;升高压力将使吸附作用减弱,温度较低时,升高温度将使吸附作用增强,温度较高时,升 高温度将使吸附强度减弱;狭缝表面存在水滴时,狭缝对甲烷的吸附作用被明显削弱。

关键词:页岩气;分子动力学模拟;吸附特性;体系压力 中图分类号:TK124 **文献标识码:**A

0 引 言

煤层气、页岩气同属非常规天然气(主要成分 为甲烷)资源,它们储量丰富,开采潜力巨大。在 能源需求迅速膨胀的背景下,它们尤其是页岩气 的勘探开发受到了高度关注。吸附态是煤层气和 页岩气的主要赋存形态^[1],天然气吸附量的多少 在很大程度上决定了煤层气与页岩气矿藏量的多 少。对天然气吸附特性的掌握将帮助人们更加准 确地测算煤层气与页岩气矿藏的储量,提高勘探 开发的效率。国内相关研究的热点主要在与工艺 密切相关的领域,对吸附的关注相对较少,所以吸 附的特性机理研究就显得尤为重要^[2-5]。

煤层气与页岩气的吸附大部分发生微孔隙 中^[5-7],用实验方法研究微尺度的吸附还存在着较 大的困难。计算机分子模拟方法能在微纳尺度上 对吸附特性进行机理性研究,得到了广泛的应用, 是弥补实验观测不足的重要手段^[8-9]。HU等^[10] 用蒙特卡洛(Monte Carlo)方法对煤中 CH₄ 和 CO₂ 的吸附扩散行为进行了研究,发现 CO₂ 比 CH₄ 具有更大的吸附热,在同等条件下更易在煤 中吸附。Ambrose 等^[7] 采用分子动力学模拟 (MD)的方法获得了石墨狭缝中吸附相甲烷的密度,并研究了温度和狭缝宽度对吸附相密度的影响。但是 Ambrose 等在改变温度时并未控制压力保持不变,并且只描述了现象而未对结果进行机理性解释。刘冰等^[11]使用全原子的甲烷模型进行分子动力学模拟,研究了石墨狭缝中甲烷的微观结构、体系中分子间力的构成、温度和缝宽对甲烷吸附量和扩散特性的影响。但是刘冰等研究的温度变化范围有限,且未对温度影响吸附行为的机理做出解释。

在实际情况中,煤层及页岩孔隙中大都含有 水、烃类等液体,这些液体的存在将对甲烷在基体 上的吸附产生影响。Joubeti等^[12]的研究发现煤 岩对甲烷的吸附能力随含水量的升高而减弱,直 到含水量到达某一临界点后,含水量不对煤岩对 甲烷的吸附能力产生影响。

本文采用分子动力学模拟方法,文献[7]和 [11]的基础上拓展了温度的变化范围,对石墨狭 缝中的甲烷吸附特性进行研究,同时研究了压力 因素对甲烷吸附的影响。此外,对石墨表面的水 滴对甲烷吸附的影响进行了研究,更贴近工程实际。

收稿日期: 2015-06-16; 修回日期: 2015-10-19.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51506159);热流科学与工程教育部重点实验室(西安交通大学)开放基金资助项目.

作者简介:陈 磊(1982-),男,河南周口人,博士,主要研究方向为流动与传热过程中的先进数值算法. E-mail:chenlei@mail.xjtu.edu.cn;

陶文铨(1939-),男,教授,博士生导师,中国科学院院士.

1 模拟方法

1.1 模型构建

本文首先建立石墨狭缝和甲烷组成的系统模型,如图1所示。模拟盒子的上下各有六层石墨, 中部形成的狭缝中填充了甲烷分子,其中图1(a) 不含水狭缝填充甲烷分子,图1(b)是含水狭缝填 充甲烷分子。狭缝宽度 H 定义为构成狭缝上下 表面的两层碳原子质心的距离。模拟盒子在 *x* 和 *y* 方向上取周期性边界条件,长度分别为 *L_x* 和 *L_y*。*z* 方向的边界条件设定为固定值,反映了 缝隙的大小。



(a) 不含水狭缝填充甲烷分子



(b)含水狭缝填充甲烷分子图 1 模拟模型示意图Fig. 1 Simulation system

1.2 模拟条件

本文采用 LAMMPS 软件进行分子动力学模 拟。在研究温度对甲烷吸附的影响时,H=3.6nm, $L_x=4.4345$ nm, $L_y=3.8412$ nm。各组温 度分别设定为 180.0、279.5、372.7、422.9 和 529.5 K。为保持各组压力基本相同(约为 30.25 MPa),各组分别在狭缝中填充 790、560、405、355 和 270 个甲烷分子。

在研究压力对甲烷吸附的影响时,H=3.6nm, $L_x=4.4345$ nm, $L_y=3.8412$ nm。各组分 別在狭缝中填充 100、250、340、438 和 530 个甲烷 分子,温度均设定为353.5 K;

在研究石墨表面的水滴对甲烷吸附的影响时,H=3.6 nm, $L_x=4.4345$ nm, $L_y=3.8412$ nm,狭缝中填充 350 个甲烷分子,并在狭缝下部放置 308 个水分子以形成附着在狭缝下表面的水珠,设定温度为 353 K。

1.3 力场参数

石墨中的碳原子和甲烷分子均采用 Lennard-Jones 位能模型^[11],两粒子间的势能表示为

$$E = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right], \ r \leqslant r_{c}$$
(1)

式中:ε与σ为势场参数,与相互作用的粒子种类 有关;r。为截断半径,粒子间距离大于r。时忽略 L-J 势场作用。

表1 模拟中出现的 L-J 作用对参数 Tab.1 Parameters of L-J potential

作用对	$\epsilon/10^{-22}J$	σ/nm	$r_{ m c}/{ m nm}$
CH_4 - CH_4	20.410	0.373 00	1.492
C(石墨)-C(石墨)	3.864	0.340 00	0.020
H(水分子)-H(水分子)	3.197	0.040 00	0.850
O(水分子)-O(水分子)	10.570	0.315 07	0.850
CH ₄ -C(石墨)	8.887	0.356 50	1.865
CH ₄ -H(水分子)	8.081	0.206 50	1.865
CH ₄ -O(水分子)	14.690	0.344 04	1.865
C(石墨)-H(水分子)	3.516	0.190 00	1.865
C(石墨)-O(水分子)	6.394	0.327 54	1.865
H(水分子)-O(水分子)	5.810	0.177 53	0.850

水分子采用 TIP3P 模型^[13],模型参数为:氧 原子电荷-0.834 e;氢原子电荷 0.417 e;H-O 键 长 0.095 72 nm,劲度系数 450;H-O-H 键角 104.52°,劲度系数 55。水分子之间及水分子内 的库仑力取 0.85 nm 的截断半径。水分子与甲 烷及石墨间仅存在 L-J 作用。模拟中出现的各种 L-J 作用对的势场参数如表 1 所示。

1.4 系综和控温方法

模拟过程采用正则系综(NVT),Nose-Hoover 控温。研究压力、温度影响时时间步长为3fs,研 究石墨表面的水滴对甲烷吸附的影响时时间步长 为2fs。Nose-Hoover 控温弛豫时间均取为时间 步长的100倍。体系平衡后再进行0.45ns(研究 水滴影响的一组为0.18ns)的计算以收集密度分 布数据。由于体系不均匀性明显,采用维里理论 计算压力有较大偏差,故采用了压力的原始定义 (动理压力加上内压力)来计算体系压力[14]。

2 结果与分析

2.1 温度及压力对甲烷吸附的影响

图 2 是狭缝中甲烷平均密度 $\bar{\rho}$ 、游离相甲烷 密度 ρ_b (数据来自: NIST standard Reference Database 23, Version 7.1, Beta version 06/04/ 03)、两者之比 $\bar{\rho}/\rho_b$ 和两者之差 $\bar{\rho}\rho_b$ 随温度及压 力的变化情况。由于存在吸附作用,狭缝中甲烷 的平均密度 $\bar{\rho}$ 大于相同温度压力条件下的游离相 甲烷密度 ρ_b 。两密度之差表示由于吸附作用使 狭缝中多存在的甲烷量,即相对吸附量。两密度 之比在狭缝宽度不变的情况下可表征吸附作用的 强弱。



图 2 狭缝中密度相关值随温度、压力的变化 情况。

Fig. 2 Density of methane effected by temperature and pressure

由图 2 可知:狭缝平均密度与游离相密度之 比随温度升高先增大后减小,随压力的升高而减 小。这说明随着温度升高,狭缝中甲烷的吸附作 用先增强后减弱;随着压力升高,狭缝中甲烷的吸 附作用减弱。这正是由于吸附作用的本质是一种 界面现象,在石墨一甲烷两相的界面附近,来自石 墨的吸引力大于来自甲烷体相的吸引力,形成势 阱,导致相界面附近甲烷密度高于体相甲烷密度 (即吸附现象)。随着压力的升高,甲烷的体相密 度增大,导致甲烷体相吸引力增大,进而引起两相 界面附近的势阱变浅,即吸附作用减弱。随着温 度升高,一方面,甲烷体相密度降低,势阱变深;另 一方面,分子平均动能增大,导致同样深度的势阱 产生的密度分布不均匀程度减小。温度较低时, 密度变化的影响占上风,吸附强度随温度升高而 增大;温度较高时,密度变化趋缓,分子动能变化 的影响占上风,吸附强度随温度升高而减小。

图 3 和 4 则展示了不同温度和压力情况下狭 缝中甲烷的密度分布情况。在温度变化时压力维 持在 30.25 MPa 左右,压力变化时温度保持在 353.5 K。



图 3 狭缝中的甲烷密度分布随温度变化 Fig. 3 Density of methane effected by temperature



图 4 狭缝中的甲烷密度分布随压力变化 Fig. 4 Density of methane effected by pressure

从图 3 中可以看出:随着温度降低,各吸附层 的密度变大,可见的吸附层层数逐渐增多,吸附作 用的影响范围不断扩大,导致处于吸附区的甲烷 量不断增多。温度降低引起吸附层密度增大,该 结果与 AMBROSE 等^[7]的结果一致。

从图 4 中可以看出:随着压力增大,各吸附层的密度变大,可见的吸附层层数逐渐增多,吸附作用的影响范围不断扩大,导致处于吸附区的甲烷

量不断增多。压力增大时吸附层密度增大。

由此可知,不能仅根据吸附层密度变大就得 出吸附作用增强的结论,因为随着温度降低和压 力增大,游离相甲烷的密度都变大。

2.2 狭缝表面水滴对甲烷吸附的影响

当石墨狭缝含有水滴时,计算模型如图 1(b) 所示。通过在石墨狭缝的下表面放置水滴,比较 狭缝下半部与上半部甲烷密度分布的差异就可以 看出水滴对于甲烷吸附特性的影响。

图 5 展示了甲烷和水在狭缝中的密度分布情 况。从图 5 可以看出:狭缝下半部的甲烷密度分 布形状与上半部相似,但是数值明显小于上半部。 结果显示,狭缝下半部的甲烷平均密度比狭缝上 半部低 34.7%。原因在于:一方面,水滴的存在 侵占了部分狭缝空间,并且由于吸附作用水滴更 倾向于侵占靠近石墨表面的空间,这一点从水的 密度分布可以看出;另一方面,由于水分子的排布 不规则并且时刻发生变化,无法对甲烷分子进行 如石墨一般强有力的吸附。因此,狭缝表面存在 水滴将明显削弱其对甲烷的吸附作用。如把实际 甲烷损失量看作是水均处于游离区时的基本甲烷 损失量和由于部分水处于吸附区造成的附加甲烷 损失量之和。随着含水量的增加,基本损失气量 线性增加,附加损失气量总体增长并趋于定值(此 时狭缝表面形成水膜,吸附区基本被占满)。当狭 缝宽度较大时,同样体积分数的水量将产生更多 的基本损失量,而附加损失量的饱和值并不会有 太大变化。



Fig. 5 Distribution of methane and water

3 结 论

本文采用分子动力学模拟方法研究了微狭缝 中甲烷的吸附特性,得到结论。。 1)降低温度和增大压力均能使吸附相的密 度增大、吸附层的层数增加、吸附区扩大。

2) 而狭缝中甲烷平均密度与游离相甲烷密度之比随温度和压力的变化情况则表明:升高压力将使吸附作用减弱。温度较低时,升高温度将使吸附作用增强;温度较高时,升高温度将使吸附强度减弱。

3)对比了狭缝含水一侧和无水一侧甲烷密度分布的差异,发现狭缝表面的水滴将明显削弱 其对甲烷的吸附作用。

参考文献(References):

- [1] 张金川,金之钧,袁明生.页岩气成藏机理和分布
 [J].天然气工业,2004,24(7):15-18.
 ZHANG Jin-chuan, JIN Zhi-jun, YUAN Ming-sheng. Reservoiring mechanism of shale gas and its distribution [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(7):15-18. (in Chinese)
- [2] 王 瑞,张字生,刘晓娟,等.页岩气吸附与解吸机 理研究进展[J].科学技术与工程,2013,13(19): 5561-5567.

WANG Rui, ZHANG Yu-sheng, LIU Xiao-juan, et al. Research progress of mechanism of adsorption and desorption of gas in shale [J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(19):5561-5567. (in Chinese)

- [3] 孔德涛,宁正福,杨 峰,等.页岩气吸附特征及影响因素[J].石油化工应用,2013,32(9):1-4.
 KONG De-tao, NING Zheng-fu, YANG Feng, et al. The characteristic of adsorption on shales and influence factor [J]. Petrochemical Industry Application, 2013, 32(9):1-4. (in Chinese)
- [4] 刘 强,冯晓娟,段远源.吸附效应对气相声速测量的影响[J].热科学与技术,2014,13(3):270-276.
 LIU Qiang, FENG Xiao-juan, DUAN Yuan-yuan.
 Effect of adsorption on gaseous phase speed of sound measurements [J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2014, 13(3):270-276. (in Chinese)
- [5] 王翠苹,李 刚,李厚洋,等.煤制天然气过程催化
 甲烷化的数值模拟[J].热科学与技术,2015, 14(1):82-86.

WANG Cui-ping, LI Gang, LI Hou-yang, *et al.* Numerical simulation of catalytic methanation on process of production natural gas using coal [J].

Journal of Thermal Science and Technology, 2015, 14(1):82-86. (in Chinese)

[6] 许广明,武 强,张燕君.非平衡吸附模型在煤层气数值模拟中的应用[J].煤炭学报,2003,28(4): 380-384.

XU Guang-ming, WU Qiang, ZHANG Yan-jun. Application of non-equilibrium adsorption model in coal-bedmethane numerical simulation [J]. *Journal* of China Coal Society, 2003, **28**(4):380-384. (in Chinese)

- [7] AMBROSE R J, HARTMAN R C, MERY D C, CARL H S. New pore-scale considerations for shale gas in place calculations [C]. SPE Unconventional Gas Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2010,
- [8] 方 霞.纳米尺度微孔物理吸附的分子动力学模拟
 [D].北京:中国科学院工程热物理研究所,2002.
 FANG Xia. MD Simulation of Physical Adsorption in Nanopores [D]. Beijing: Institute of Engineering Thermophysics Chinese Academy of Sciences, 2002. (in Chinese)
- [9] 蔡治勇. 界面微观特性的分子动力学模拟研究
 [D]. 重庆:重庆大学, 2008.
 CAI Zhi-yong. Study on Microscope Characteristics

of Interface by Molecular Dynamics Simulation

[D]. Chongqing: Chongqing University. (in Chinese)

- [10] HU H X, LI X C, FANG Z M, et al. Small-molecule gas sorption and diffusion in coal: Molecular simulation [J]. Energy, 2010, 35:2939-2944.
- [11] 刘 冰,史俊勤,沈 跃,等.石墨狭缝中甲烷吸附的分子动力学模拟[J].计算物理,2013,30(5): 692-699.

LIU Bing, SHI Jun-qin, SHEN Yue, et al. A molecular dynamics simulation of methane adsorption in graphite slit-pores [J]. Chinese Journal of Computational Physics, 2013, **30**(5):692-699. (in Chinese)

- [12] JOUBERT J I, BIENSTOCKD G. Sorption of methane in moist coal [J]. Fuel, 1973, 52(3):181-185.
- [13] JORGENSEN W L, CHANDRASEKHAR J, MADURA J D, et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water [J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79 (2): 926-935.
- [14] TSAI D H. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics [J]. The Journal of Chemical Physics, 1979, 70(3):1375-1382.

Study on methane adsorption in graphite slit-pores by molecular dynamics simulation

CHEN Lei, HUANG Ding-bin, LI Zhong-zhen, HE Ya-ling, TAO Wen-quan*

(Key laboratory of Thermal-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A molecular dynamics simulation method was adopted to study the effects of temperature, pressure, and the water droplets on slit surface on methane adsorption. The results show that Reducing temperature or increasing pressure can increase the density of the adsorbed methane, add adsorption layer number and expand adsorption area. Increasing pressure will weaken adsorption. At a low temperature, adsorption will be enhanced by raising temperature; at a high temperature, increasing temperature will weaken adsorption effect. When droplets lie on the surface of slit, the adsorption will be significantly weakened.

Key words: shale gas; molecular dynamics simulation; adsorption; system pressure

[责任编辑: 郭万慧]