

龚凤鸣,侯大力,强贤宇,等. 钠基蒙脱石狭缝中 CH_4 - CO_2 竞争吸附与 CO_2 埋存. 吉林大学学报(地球科学版), 2024, 54(2): 470-478. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220230.

Gong Fengming, Hou Dali, Qiang Xianyu, et al. CH_4 - CO_2 Competitive Adsorption and CO_2 Sequestration in Na-Montmorillonite Silt. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2024, 54(2): 470-478. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220230.

钠基蒙脱石狭缝中 CH_4 - CO_2 竞争吸附与 CO_2 埋存

龚凤鸣¹, 侯大力^{1,2}, 强贤宇¹, 向雪妮¹, 黄思婧¹, 韩鑫¹, 余洋洋¹, 顾康福¹

1. 成都理工大学能源学院, 成都 610059

2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(成都理工大学), 成都 610059

摘要:页岩主要由有机质干酪根和无机质黏土矿物等组成,其中干酪根和黏土矿物对 CH_4 的吸附作用是页岩吸附气的主要来源。为了研究无机质黏土矿物中 CH_4 吸附行为、 CH_4 - CO_2 竞争吸附行为和 CO_2 埋存规律,利用钠基蒙脱石来表征页岩中的黏土矿物,基于巨正则蒙特卡洛方法,利用 Lammmps 软件开展不同压力、温度和孔径下的流体吸附模拟。结果表明:随着压力增大,各孔径下 CH_4 超额吸附量先增加后减少,并在 11~12 MPa 间达到峰值;随着温度升高,各孔径下 CH_4 超额吸附量逐渐减少;随着孔径的增大, CH_4 超额吸附量逐渐减少。小孔径下, CH_4 在钠基蒙脱石中主要以吸附态赋存,随着孔径的增大, CH_4 在钠基蒙脱石中处于吸附态和游离态共存的状态,并且钠基蒙脱石对 CH_4 的作用类型为物理吸附。 CO_2 的驱替效率随 CO_2 初始压力的升高而增大,随孔径的增大而增大。 CO_2 埋存量随温度的升高而降低,随注入压力的升高而升高,随孔径的增大而降低。 CO_2 与 CH_4 竞争吸附比随压力的增大而降低,随孔径的增大而升高。

关键词: 钠基蒙脱石; 狭缝; 巨正则蒙特卡洛法; 竞争吸附; CO_2 埋存

doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220230

中图分类号: TE122; P618.1

文献标志码: A

CH_4 - CO_2 Competitive Adsorption and CO_2 Sequestration in Na-Montmorillonite Silt

Gong Fengming¹, Hou Dali^{1,2}, Qiang Xianyu¹, Xiang Xueni¹, Huang Sijing¹,
Han Xin¹, Yu Yangyang¹, Gu Kangfu¹

1. Energy College, University of Chengdu Technology, Chengdu 610059, China

2. State Key Laboratory of Oil Gas Reservoir Geology and Development Engineering (University of Chengdu Technology),
Chengdu 610059, China

Abstract: Shale is mainly composed of organic kerogen and inorganic clay minerals, and the adsorption of kerogen and clay minerals on CH_4 is the main source of shale adsorbed gas. In order to

收稿日期: 2022-08-11

作者简介: 龚凤鸣(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事注 CO_2 提高采收率及 CO_2 埋存方面的研究, E-mail: gfm9986@163.com

通信作者: 侯大力(1983-), 男, 副教授, 博士, 主要从事油气藏流体相态、注 CO_2 提高采收率及 CO_2 埋存及油气藏数值模拟方面的研究, E-mail: houdali08@163.com

基金项目: 四川省科技厅应用基础研究项目(2021YJ0352)

Supported by the Basic Research Project of Science and Technology Department of Sichuan Province (2021YJ0352)

study the adsorption behavior of CH_4 , competitive adsorption behavior of CH_4 - CO_2 and the law of CO_2 embedding in inorganic clay minerals, using Na-montmorillonite to characterize clay minerals in shale, and using Lammmps software to simulate fluid adsorption at different pressures, temperatures and pore sizes based on the grand canonical Monte Carlo method. The results show that with the increase of pressure, the excess adsorption capacity of CH_4 increases first and then decreases at each pore size, and reaches a peak value between 11 and 12 MPa. With the increase of temperature, the excess adsorption amount of CH_4 decreased gradually at each pore size. With the increase of pore size, the excess adsorption amount of CH_4 decreased gradually. At small pore size, CH_4 mainly exists in the form of adsorption in Na-montmorillonite, and with the increase of pore size, the adsorption state and the free state of CH_4 coexist in Na-montmorillonite, and the action type of Na-montmorillonite on CH_4 is physical adsorption. The CO_2 displacement efficiency increases with the increase of initial CO_2 pressure and pore size. CO_2 storage decreases with increasing temperature, increases with increasing injection pressure, and decreases with increasing pore size. The competitive adsorption ratio of CO_2 and CH_4 decreased with the increase of pressure and increased with the increase of pore size.

Key words: Na-montmorillonite; silt; grand canonical Monte Carlo method; competitive adsorption; CO_2 sequestration

0 引言

页岩油气作为一种典型的非常规油气资源,储量规模十分可观^[1]。吸附态是 CH_4 在页岩中的主要赋存状态之一。不同的页岩气藏中,吸附气的体积分数为 20%~85%,平均值为 50%左右^[1]。页岩气藏孔隙结构复杂,多为微纳米孔隙,导致页岩气的赋存和运移与常规天然气相比有很大差别。常规气体吸附实验耗时长,页岩中各种矿物提取较为困难,因此,准确描述页岩中各种矿物对气体的吸附特征和机理较为困难,而分子模拟技术是目前国内外开展微纳米尺度下页岩各种矿物中气体吸附规律的有效手段之一,可为微纳米尺度下页岩各种矿物中气体的吸附作出定量表征。

近年来,国内外一部分学者提出用含氧官能团的石墨烯来代替干酪根,使其更加接近页岩的有机质结构,另一部分学者建立了真实的干酪根模型和黏土矿物模型,研究 CH_4 在其中的吸附规律和机理,分析了压力、温度和孔径等因素对吸附的影响^[2-19],如:许晨曦等^[2-3]构建出石英等碎屑矿物的分子模型,研究了页岩气在碎屑矿物孔隙中的微观吸附规律;Xiong 等^[4-13]进行了 CH_4 在氧化石墨烯和不同类型真实干酪根的狭缝模型中的吸附分子模拟,讨论了干酪根类型、压力、温度和孔径对 CH_4 吸附量的影响,并对不同类型干酪根的吸附能力进行排序,并揭示了含水量变化对多组分气体在干酪根

中吸附的影响;冯东等^[14-19]通过分子模拟软件建立了蒙脱石、伊利石和高岭石等黏土矿物的分子模型,并讨论了温度、孔径、含水量和不同组成对 CH_4 和 CO_2 在各矿物类型狭缝模型中吸附行为的影响,总结出蒙脱石、伊利石和高岭石等 3 种黏土矿物的吸附能力强弱。

综上所述,目前国内外学者主要开展了 CH_4 在页岩有机质中的吸附研究,而对黏土矿物的研究较少,并且这些研究没有探讨温度、压力和孔径等因素对 CH_4 - CO_2 竞争吸附和 CO_2 埋存的影响。本文重点研究了钠基蒙脱石中压力、温度和孔径对 CH_4 的吸附行为和 CH_4 - CO_2 竞争吸附行为的影响,为废弃页岩气藏注 CO_2 强化开采页岩气过程中的渗流规律、赋存特征和 CO_2 封存机理的认识提供理论基础,以期揭示页岩黏土矿物中 CO_2 的封存潜力,为页岩气藏中 CO_2 的地质埋存提供研究思路。

1 模拟模型和势能参数

1.1 模型建立

页岩的主要成分有有机质、黏土矿物和非黏土矿物 3 种,其中黏土矿物以伊利石、蒙脱石和伊蒙混层为主^[20-24]。本文先以钠基蒙脱石为骨架,利用分子模拟软件 Lammmps 构建出钠基蒙脱石晶胞模型(图 1a)。该晶胞模型的具体参数为 $a=0.523\text{ nm}$, $b=0.906\text{ nm}$, $c=1.25\text{ nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=99^\circ$, $\gamma=90^\circ$ (a 、 b 、 c 分别为晶体的横、纵、竖轴长, α 、 β 和 γ 为晶

体的 3 个轴角),原子坐标参数如表 1^[25]所示。再通过对晶胞进行切晶面,建立界面模型并进行超胞等步骤建立出钠基蒙脱石狭缝模型(图 1b),其中 H 为狭缝模型的孔径,取值分别为 1、2、3、4、5 和 6 nm。最终的狭缝模型的具体参数为 $x=5.23$ nm, $y=4.53$ nm, z 随着狭缝孔径不同在 3.2~8.2 nm 之间变化。为了研究 CH_4 和 CO_2 在钠基蒙脱石中的竞争吸附规律,本文在建立钠基蒙脱石模型的基础上,还建立了 CH_4 和 CO_2 模型(图 1c、d)。

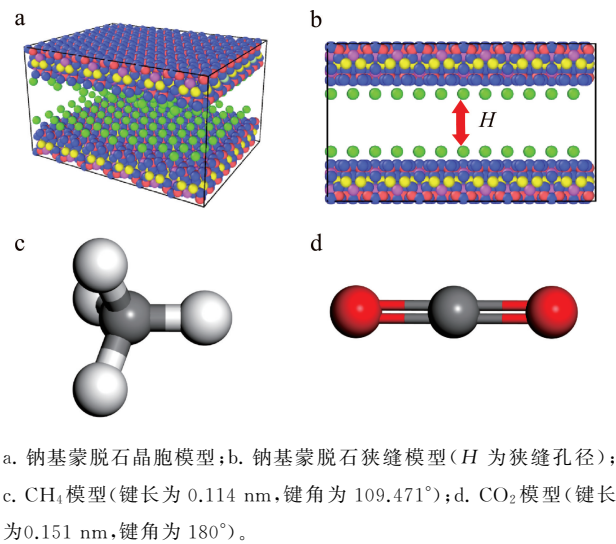


图 1 CH_4 和 CO_2 在钠基蒙脱石中竞争吸附的分子模型图
Fig.1 CH_4 and CO_2 molecular model diagram of competitive adsorption of Na-montmorillonite

表 1 钠基蒙脱石晶胞中各原子和阳离子空间坐标
Table 1 Each atom and cation spatial coordinates of the Na-montmorillonite cell

原子	$c=1.25$ nm		
	x/nm	y/nm	z/nm
Al	0	0.302	1.250
Si	0.047	0.151	0.958
O(o)	0.012	0	0.904
O(a)	-0.069	0.262	0.924
O(t)	0.077	0.151	1.120
O(OH)	0.081	0.453	1.125
H(OH)	-0.010	0.453	1.081
Na^+	0	0.453	0.625

注: c 为晶胞的竖轴长,不同的晶胞竖轴对应不同的原子坐标; x 、 y 、 z 为空间坐标位置; O(o) 、 O(a) 、 O(t) 分别为八面体氧、端氧和四面体氧。数据引自文献[25]。

1.2 势能函数和参数选取

本文采用 L-J 势函数进行模拟,模拟中出现的各参数如表 2^[26]所示。模拟过程中钠基蒙脱石模型和两种流体模型都假设为刚性体,因为 CH_4 分子和 CO_2 分子均属于电中性,但钠基蒙脱石模型中的钠离子带正电,故两种流体与钠基蒙脱石中的原子相互作用除了考虑短程范德华力外还需考虑长程电荷库仑力^[27],其 L-J 势函数描述为

$$E = \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi f r_{ij}} \quad (1)$$

式中: E 为势能,J; i 、 j 为体系中互相作用的两个原子; r_{ij} 为两原子之间的距离,nm; f 为介电常数,取 8.854×10^{-12} F/m。

表 2 钠基蒙脱石中各原子的势能参数和电荷
Table 2 Potential energy parameters and charges of each atom in Na-montmorillonite

种类	原子类型	$\epsilon/(\text{J/mol})$	σ/nm	q/C
CH_4	C	148.100	0.373	0
	H	28.129	0.276	0.651
CO_2	C	80.507	0.303	-0.326
	O			
钠基蒙脱石	Al	0	0	3.000
	Mg	0	0	2.000
	Si	3 153.000	0.184	1.200
	O	156.000	0.317	-1.000
	Na^+	100.000	0.259	1.000

注: ϵ 为势能阱的深度,J/mol; σ 为互相作用势能为 0 时的两原子距离,nm; q 为原子电量,C。数据引自文献[26]。

1.3 模型验证

利用建立的钠基蒙脱石模型进行低压等温甲烷吸附模拟,并将模拟结果与蒙脱石黏土甲烷吸附实验结果^[27]进行对比(图 2),验证模型的准确性。二

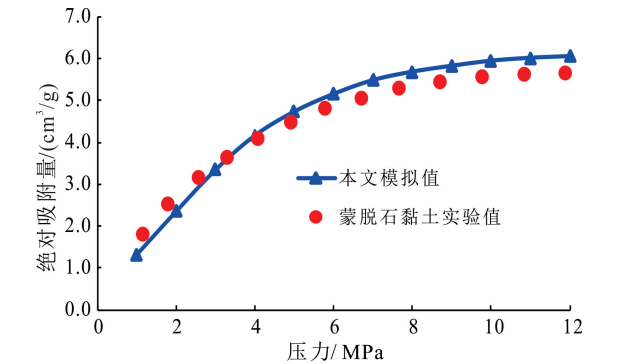


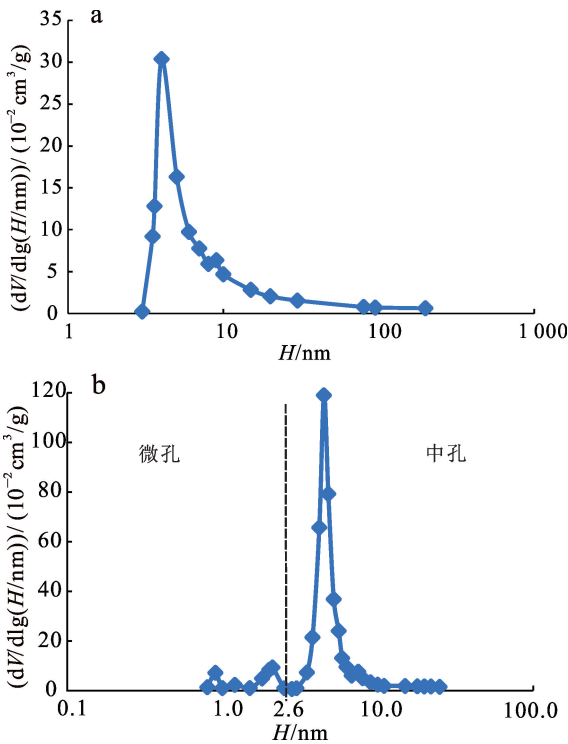
图 2 甲烷吸附模拟结果与实验结果对比
Fig.2 Comparison between methane adsorption simulated and experimental results

者对比结果如图 2 所示(模拟和实验开展条件温度均为 334 K,压力均为 1~12 MPa,通过对比发现等温吸附模拟结果与实验结果误差较小,均在 5% 以内,说明建立的钠基蒙脱石模型较为准确,能够代表地下实际情况。分析误差产生的原因为地下真实的钠基蒙脱石相较于建立的模型孔隙结构更加复杂。

2 CH₄吸附规律

2.1 模拟方法与条件

熊健^[20]通过不同测试方法(BJH(Barrett-Joyner-Halenda)法和 NLDFT(nonlocal density functional theory)法)对龙马溪组页岩(采集于四川省宜宾市双河镇)中无机质蒙脱石的孔径范围进行了研究,得到其孔径分布曲线(图 3)。从图 3 中可以看出无机质蒙脱石的孔径(H)较小,大多小于 6 nm,在 5~6 nm 出现峰值,这表明该实验页岩样品中无机质蒙脱石的孔径主要集中在 5~6 nm 之间。



a. BJH 法; b. NLDFT 法。V 为孔隙体积。数据据文献[20]。
图 3 无机质蒙脱石样品的孔径分布曲线
Fig.3 Pore size distribution curve of inorganic montmorillonite samples

本文主要运用巨正则蒙特卡洛模拟方法,在其基础上运用 Lammmps 软件来实现钠基蒙脱石对 CH₄的吸附模拟。模拟总步数为 2×10^6 步,其中前 2×10^5 步进行体系的平衡模拟,后 18×10^5 步进行过程模拟。模拟设置 6 个温度点(278、298、318、338、358 和 378 K),6 个压力点(5、10、15、20、25 和 30 MPa);基于上述龙马溪组页岩中无机质蒙脱石的孔径分布曲线,设置 6 个孔径点(1、2、3、4、5 和 6 nm)。

CH₄的临界温压为 190.55 K 和 4.59 MPa,本文模拟的温度和压力点均高于 CH₄临界温压。在模拟过程中 CH₄处于超临界状态,此状态下的总吸附气量与超额吸附气量差距较大,因此需要将总吸附气量转换为超额吸附量^[28]。转换公式为

$$n_{ex} = Q - \rho_g (V_a + V_g)。$$
 (2)

式中: n_{ex} 为超额吸附量, mmol/m²; Q 为模拟中总吸附气量, mmol/m²; ρ_g 为气相密度, g/cm³; V_a 为吸附相体积, cm³; V_g 为气相体积, cm³。

2.2 模拟结果

2.2.1 压力对 CH₄吸附的影响

图 4 为不同狭缝孔径不同压力下 CH₄的超额吸附量。由图 4 可以发现,随着压力升高,超额吸附量在 5~10 MPa 逐渐升高,并在 11~12 MPa 间达到峰值,后在 12~30 MPa 区间呈下降趋势。由于钠基蒙脱石狭缝对 CH₄的吸附属于界面现象,故超额吸附量会先上升后下降。吸附过程中,有两种力存在于钠基蒙脱石狭缝壁与 CH₄的交界面。一种为 CH₄分子之间的相互引力,本文称之为引力 A;另一种为钠基蒙脱石狭缝壁对 CH₄的引力,本文称

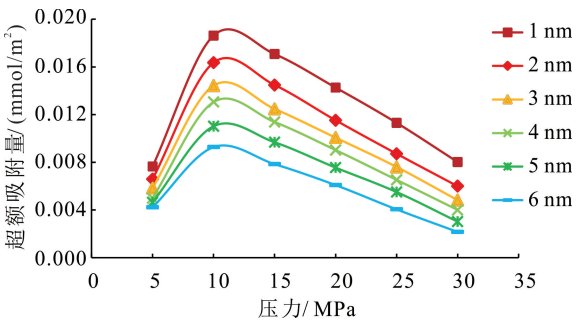


图 4 不同钠基蒙脱石狭缝孔径不同压力下 CH₄超额吸附量
Fig.4 CH₄ excess methane adsorption capacity of Na-montmorillonite silt different pore sizes under different pressure

之为引力 B 。引力 A 小于引力 B 时便会产生势陷, CH_4 在引力 B 的作用下大部分都聚集在钠基蒙脱石狭缝的两侧。这种由于引力大小不平衡而造成吸附剂密度分布不均的现象便是吸附现象。当压力大于 10 MPa 时, CH_4 的体相密度变大, 因此, 引力 A 逐渐变大, 相应地, 引力 B 开始减小。这种引力大小关系的改变, 直接影响了 CH_4 的密度分布和钠基蒙脱石狭缝的超额吸附量。图 4 还表明, 钠基蒙脱石狭缝孔径越大, CH_4 的超额吸附量越少。部分孔径的钠基蒙脱石狭缝三维构型见图 5。

2.2.2 温度对 CH_4 吸附的影响

图 6 分别为不同钠基蒙脱石狭缝孔径在不同温度下 CH_4 的超额吸附量。图 6 表明, 温度在 278 K 的时候, 超额吸附量达到峰值, 随着温度升高, 超额吸附量减小。这是由于温度升高, 分子动能变化对钠基蒙脱石吸附能力的影响占主要部分, 超额吸附量与温度的变化成反比, 导致温度越高, 超额吸附量反而越低。从不同钠基蒙脱石狭缝孔径的超额吸附量对比来看, 孔径为 1 nm 时, 钠基蒙脱石对 CH_4 的吸附效果最好, 6 nm 时为最差, 说明 CH_4 吸附能力随孔径的增大而减弱。

2.2.3 密度变化

图 7 为不同钠基蒙脱石狭缝孔径下 CH_4 的密度对比图。由图 7 可见, CH_4 密度峰值基本上都位于钠基蒙脱石狭缝壁附近。而且当钠基蒙脱石狭缝孔径为 1 nm 时, CH_4 大部分都附着在狭缝的两侧, 以吸附态存在; 当狭缝孔径为 2~5 nm, CH_4 虽然大部分还是附着在狭缝壁上, 但是同时也有一部分分散在狭缝中间的孔隙内, 以离态存在; 当狭缝宽度为 6 nm 时, 分散于孔隙中的 CH_4 密度与 2~5 nm 相

比游离态 CH_4 进一步增加。因此, 不同孔径的钠基蒙脱石狭缝中 CH_4 有两种赋存状态, 小孔径下, CH_4 以吸附态为主, 并且随着狭缝宽度的增大, 游离态 CH_4 变多, 狭缝中两种赋存态会共存。

2.2.4 吸附热

图 8 表示 CH_4 在不同钠基蒙脱石狭缝孔径下的平均等量吸附热。从图 8 可以发现, 狭缝孔径越大, CH_4 的平均等量吸附热越少, 并且吸附热的下降趋势逐渐趋于平缓。当狭缝孔径为 1 nm 时, CH_4 平均等量吸附热为 23.458 kJ/mol, 当狭缝孔径为 6 nm 时, CH_4 平均等量吸附热为 10.326 kJ/mol, 均低于化学吸附的标准(42.0 kJ/mol), 说明 CH_4 在不同蒙脱石狭缝孔径上的吸附属于物理吸附。

3 CH_4 与 CO_2 竞争吸附规律研究

3.1 模拟方法与条件

基于上述龙马溪组页岩中无机质蒙脱石的孔径主要集中在 5~6 nm, 本文采用 5 和 6 nm 的钠基蒙脱石狭缝来进行 CH_4 与 CO_2 的竞争吸附模拟研究。采用的模拟方法与 2.1 小节一致。模拟设置 2 组: 一组温度恒定为 298 K, CH_4 初始压力恒定为 5 MPa, CO_2 压力设置 8 个压力点(0、1、2、3、4、5、6、7 MPa), 此组目的是分析 CH_4 和 CO_2 的混合相中的 CO_2 吸附能力和预测 CO_2 在钠基蒙脱石中的理论封存量; 另外一组温度恒定为 298 K, CH_4 和 CO_2 初始压力设为相同值, 设置 6 个压力点(5、6、7、8、9、10 MPa), 此组目的是计算 CO_2 与 CH_4 竞争吸附比。

3.2 模拟结果分析

3.2.1 混合相中 CO_2 吸附能力

图 9 为 CH_4 初始压力恒定, CO_2 初始压力变化

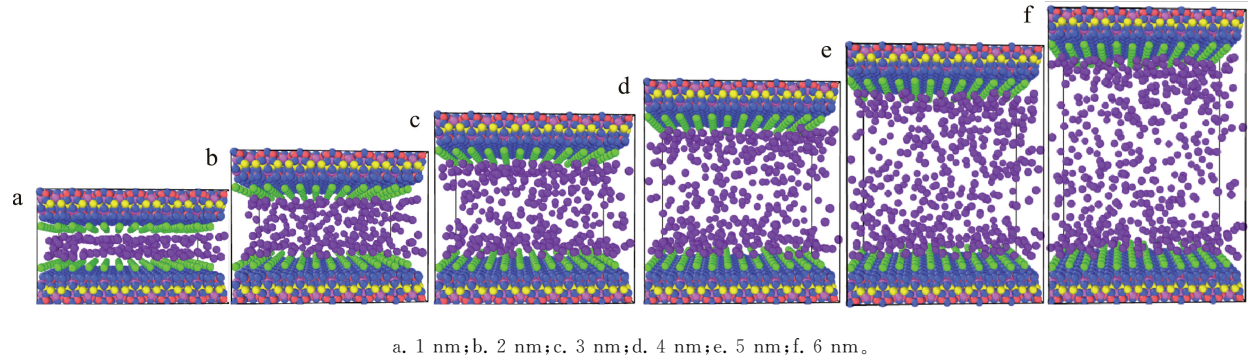


图 5 不同孔径(H)下钠基蒙脱石狭缝三维构型

Fig.5 Na-montmorillonite 3D conformation of different pore sizes(H)

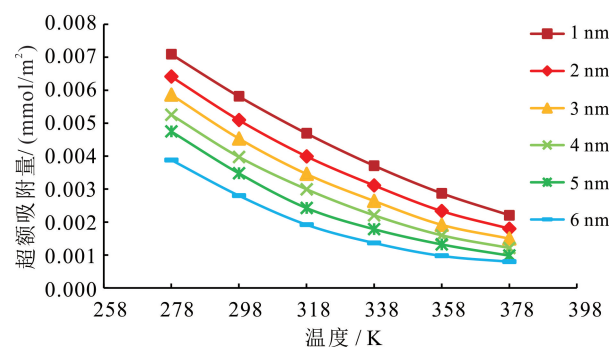


图 6 不同钠基蒙脱石狭缝孔径不同温度下 CH₄ 超额吸附量
Fig. 6 CH₄ excess adsorption capacity of different Na-montmorillonite slit pore sizes under different temperature

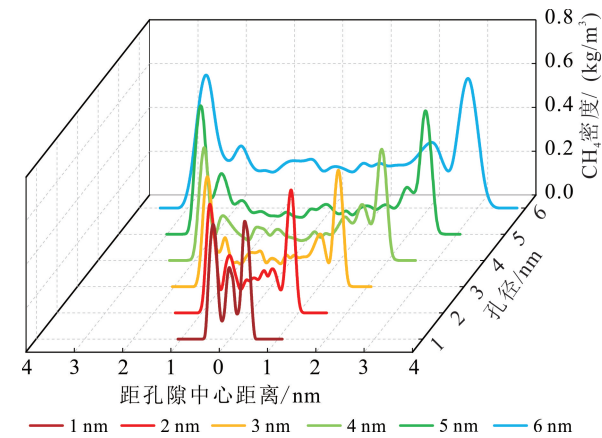


图 7 不同钠基蒙脱石狭缝孔径下 CH₄ 的密度对比
Fig. 7 CH₄ density comparison of different Na-montmorillonite slit pore sizes

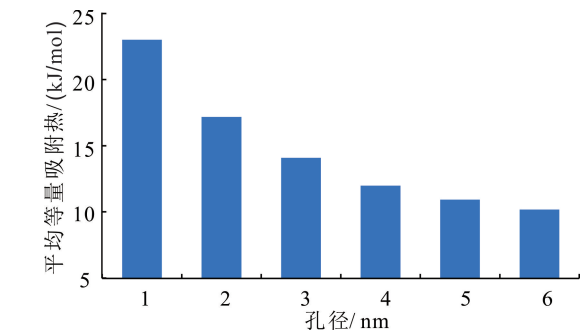


图 8 不同钠基蒙脱石狭缝孔径下平均等量吸附热
Fig. 8 Average equivalent heat of adsorption at different Na-montmorillonite slit pore sizes

情况下两种流体超额吸附量曲线。从图 9 可以发现,随着 CO₂ 初始压力的升高,CH₄ 的超额吸附量逐渐减少(5 nm 孔径由 0.019 mmol/m² 减小到

0.006 mmol/m²,6 nm 孔径由 0.017 mmol/m² 减小到 0.004 mmol/m²),CO₂ 的超额吸附量逐渐增加(5 nm 孔径由 0 mmol/m² 增加到 0.052 mmol/m²,6 nm 孔径由 0 mmol/m² 增加到 0.049 mmol/m²)。此外,本文还计算得到 CO₂ 驱替 CH₄ 效率曲线(图 10),图 10a 表明,当 CH₄ 初始压力恒定时 CO₂ 的驱替效率随 CO₂ 初始压力的升高而增大,并且孔径越大,CO₂ 的驱替效果越好。图 10b 为不同温度和不同 CO₂ 注入压力下 CO₂ 埋存量对比曲线,由图 10b 可知:随着温度升高,CO₂ 埋存量逐渐降低,并且温度越高,埋存量降低的幅度越小;随着 CO₂ 注入压力的升高,埋存量逐渐升高,并且压力越高,埋存量升高的幅度越小;随着孔径增大,CO₂ 的埋存量减少。

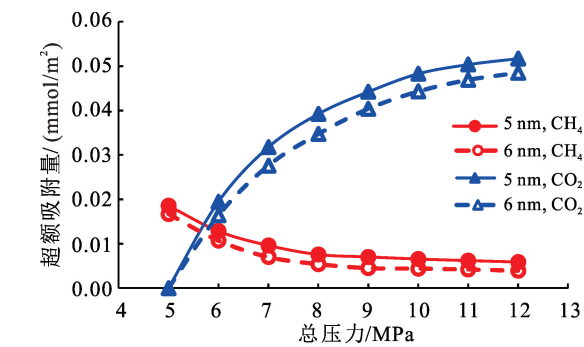


图 9 CH₄ 压力恒定下两种流体超额吸附量
Fig. 9 Excess adsorption capacity of two fluids under constant CH₄ pressure

3.2.2 CO₂ 与 CH₄ 竞争吸附比

该模拟是在 CH₄ 和 CO₂ 初始压力相等并同步升高情况下进行。各压力点下 CH₄ 和 CO₂ 的超额吸附量如图 11 所示。由图 11 可见,当总压力由 10 MPa 逐渐增加至 20 MPa 时,5 nm 孔径时 CH₄ 的超额吸附量由 0.007 mmol/m² 上升至 0.013 mmol/m²,CO₂ 的超额吸附量由 0.014 mmol/m² 上升至 0.019 mmol/m²;6 nm 孔径时 CH₄ 的超额吸附量由 0.006 mmol/m² 上升至 0.012 mmol/m²,CO₂ 的超额吸附量由 0.013 mmol/m² 上升至 0.018 mmol/m²。即在不同孔径下,随着压力的升高,CH₄ 和 CO₂ 的超额吸附量均增加。图 12 是 CO₂ 与 CH₄ 竞争吸附比-总压力关系图,从图 12 中可知:随总压力的升高,CO₂ 与 CH₄ 竞争吸附比逐渐降低;随着孔径的增大,CO₂ 与 CH₄ 竞争吸附比升高。

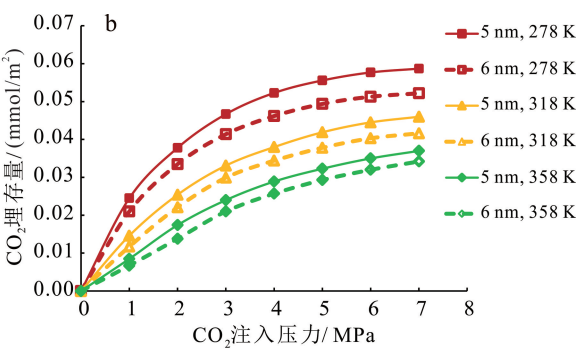
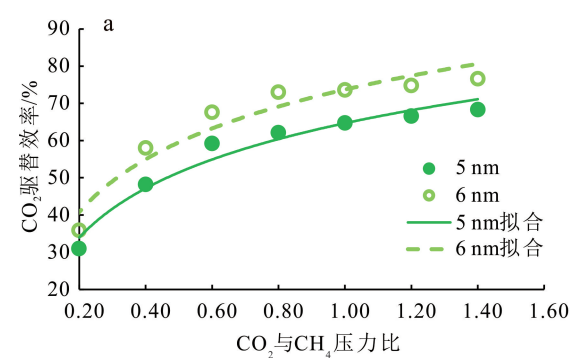


图 10 CO₂驱替效率(a)及 CO₂埋存量与注入压力关系曲线(b)

Fig.10 Carbon dioxide flooding efficiency (a) and relation curve between CO₂ storage capacity and injection pressure (b)

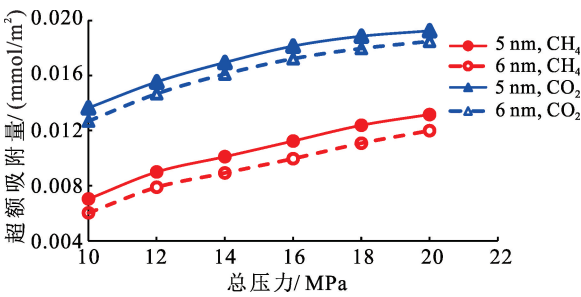


图 11 初始压力相等下两种流体超额吸附量

Fig.11 Excess adsorption capacity of two fluids under equal initial pressure

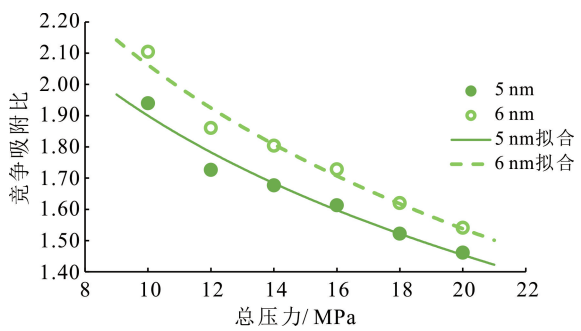


图 12 竞争吸附比与总压力关系

Fig.12 Competitive adsorption ratio versus pressure

4 结论

1) 恒定温度下,CH₄在钠基蒙脱石狭缝中的超额吸附量随压力的增大先增大后降低,在 11~12 MPa间达到峰值;恒定压力下,超额吸附量随温度升高而降低,在 278 K 时达到峰值;吸附量随孔径增大而减小,吸附量在孔径为 1 nm 时最大。

2) 钠基蒙脱石狭缝中 CH₄的吸附密度曲线表明,CH₄的吸附密度峰值位于狭缝壁,主要以吸附态

存在,但是随着孔径增大,游离态 CH₄变多,吸附态 CH₄变少。同时,CH₄的吸附热数据表明,CH₄在钠基蒙脱石狭缝中的吸附属于物理吸附。

3) 当 CH₄ 初始压力恒定,钠基蒙脱石狭缝中 CH₄和 CO₂共存时,CO₂的驱替效率随 CO₂初始压力的升高而增大,随孔径的增大而增大;CO₂埋存量随温度的升高而降低,随注入压力的升高而升高,随孔径的增大而降低。

4) CH₄和 CO₂初始压力相等时,CO₂与 CH₄竞争吸附比与压力呈负相关,与孔径呈正相关。压力越大竞争吸附比越低,孔径越大竞争吸附比越高。

参考文献(References):

[1] Curetis J B. Fractured Shale-Gas Systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921 - 1938.

[2] 许晨曦,薛海涛,李波宏,等.页岩气在矿物孔隙中的微观吸附机理差异性研究[J].特种油气藏,2020,27(4): 79 - 84.

Xu Chenxi, Xue Haitao, Li Bohong, et al. Microscopic Adsorption Mechanism Difference in the Mineral Pore of Shale Gas Reservoir [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2020, 27(4): 79 - 84.

[3] Sun H Y, Sun W C, Zhao H, et al. Adsorption Properties of CH₄ and CO₂ in Quartz Nanopores Studied by Molecular Simulation[J]. RSC Advances, 2016, 6(39): 32770 - 32778.

[4] Xiong J, Liu X, Liang L, et al. Methane Adsorption on Carbon Models of the Organic Matter of Organic-Rich Shales[J]. Energy Fuel, 2017, 31(2): 1489 - 1501.

[5] Liu Y, Wilcox J. Effects of Surface Heterogeneity on the Adsorption of CO₂ in Microporous Carbons[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(3): 1940 - 1947.

- [6] 刘冰,史俊勤.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 Junqin. A Molecular Dynamics Simulation of Methane Adsorption in Graphite Slit-Pores[J]. Chinese Journal of Computational Physics, 2013, 30(5): 692-699.
- [7] 田守增,王天宇,李根生,等.页岩不同类型干酪根内甲烷吸附行为的分子模拟[J].天然气工业,2017,37(12):18-25.
Tian Shouceng, Wang Tianyu, Li Gensheng, et al. Molecular Simulation of Methane Adsorption Behavior in Different Shale Kerogen Types[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(12): 18-25.
- [8] Sui H, Yao J. Effect of Surface Chemistry for CH_4/CO_2 Adsorption in Kerogen: A Molecular Simulation Study[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 31: 738-746.
- [9] 赵越,李磊,司运航,等.浅层页岩气储层孔隙分形特征及控制因素:以云南昭通地区龙马溪组为例[J].吉林大学学报(地球科学版),2022,52(6):1813-1829.
Zhao Yue, Li Lei, Si Yunhang, et al. Fractal Characteristics and Controlling Factors of Pores in Shallow Shale Gas Reservoirs: A Case Study of Longmaxi Formation in Zhaotong Area, Yunnan Province[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2022, 52(6): 1813-1829.
- [10] 唐鑫,朱炎铭,郭远臣,等.四川盆地龙马溪组页岩储层孔隙及伊利石甲烷吸附特征[J].天然气地球科学,2018,29(12):1809-1816.
Tang Xin, Zhu Yanming, Guo Yuanchen, et al. Molecular Simulation of Methane Adsorption within Illite Minerals in the Shale of the Longmaxi Formation Based on a Grand Canonical Monte Carlo Method and Pore Size Distribution[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(12): 1809-1816.
- [11] 石钰,杨晓娜,李树刚,等.含水量对干酪根中多组分气体吸附和扩散的影响:分子模拟研究[J].西安石油大学学报(自然科学版),2021,36(4):50-57,74.
Shi Yu, Yang Xiaona, Li Shugang, et al. Effect of Moisture on Adsorption and Diffusion of Multi-Component Gas in Kerogen: Molecular Simulation Study[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2021, 36(4): 50-57, 74.
- [12] Babatunde K A, Negash B M, Mojid M R, et al. Molecular Simulation Study of CO_2/CH_4 Adsorption on Realistic Heterogeneous Shale Surfaces[J]. Applied Surface Science, 2021, 543: 148789.
- [13] 王民,余昌琦,费俊胜,等.页岩油在干酪根中吸附行为的分子动力学模拟与启示[J].石油与天然气地质,2023,44(6):1442-1452.
Wang Min, Yu Changqi, Fei Junsheng, et al. Molecular Dynamics Simulation of Shale Oil Adsorption in Kerogen and Its Implications[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1442-1452.
- [14] 冯东,李相方,王香增,等.不同含水条件下黏土孔隙分布特征及甲烷吸附能力[J].煤炭学报,2017,42(9):2402-2413.
Feng Dong, Li Xiangfang, Wang Xiangzeng, et al. Pore Distribution Characteristics and Methane Adsorption Capacity of Clay under Different Water Content Conditions[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(9): 2402-2413.
- [15] 孙仁远,张云飞,范坤坤,等.页岩中黏土矿物吸附特性分子模拟[J].化工学报,2015,66(6):2118-2122.
Sun Renyuan, Zhang Yunfei, Fan Kunkun, et al. Molecular Simulations of Adsorption Characteristics of Clay Minerals in Shale[J]. CIESC Journal, 2015, 66(6): 2118-2122.
- [16] 吕兆兰,宁正福,王庆,等.甲烷在页岩黏土矿物中吸附行为的分子模拟[J].煤炭学报,2019,44(10):3117-3124.
Lü Zhaolan, Ning Zhengfu, Wang Qing, et al. Molecular Simulation of Methane Adsorption Behavior on Clay Minerals in Shale[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(10): 3117-3124.
- [17] 黄涛,刘德华,孙敬.黏土矿物微观孔隙对甲烷吸附行为的分子模拟[J].科学技术与工程,2020,20(1):141-145.
Huang Tao, Liu Dehua, Sun Jing. Simulation on Adsorption of Methane in Micro-Pore of Clay Minerals[J]. Science Technology and Engineering, 2020, 20(1): 141-145.
- [18] 任俊豪,任晓海,宋海强,等.基于分子模拟的纳米孔内甲烷吸附与扩散特征[J].石油学报,2020,41(11):1366-1375.
Ren Junhao, Ren Xiaohai, Song Haiqiang, et al. Adsorption and Diffusion Characteristics of Methane in Nanopores Based on Molecular Simulation[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(11): 1366-1375.
- [19] 曹小朋.矿物组成对页岩油渗流机理的影响[J].断块油气田,2021,28(5):609-613.
Cao Xiaopeng. Influence of Mineral Composition on Shale Oil Seepage Mechanism[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2021, 28(5): 609-613.

- [20] 熊健.页岩对甲烷吸附性能影响因素研究[D].成都:西南石油大学,2015.
Xiong Jian. Investigation of the Influences of the Methane Adsorption Capacity on the Shales[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2015.
- [21] Wang Q M, Hu Q H, Ning X W, et al. Spatial Heterogeneity Analyses of Pore Structure and Mineral Composition of Barnett Shale Using X-Ray Scattering Techniques [J]. Marine & Petroleum Geology, 2021, 134: 2118 - 2122.
- [22] Zhang B X, Fu X H, Shen Y L, et al. Mineral Composition and Its Control on Nanopores of Marine-Continental Transitional Shale from the Ningwu Basin, North China[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2021, 21(1): 168 - 180.
- [23] 梁超,姜在兴,杨懿婷,等.四川盆地五峰组—龙马溪组页岩岩相及储集空间特征[J].石油勘探与开发, 2012,39(6):691 - 698.
Liang Chao, Jiang Zaixing, Yang Yiting, et al. Characteristics of Shale Lithofacies and Reservoir Space of the Wufeng-Longmaxi Formation, Sichuan Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(6): 691 - 698.
- [24] 李娟,于炳松,张金川,等.黔北地区下寒武统黑色页岩储层特征及其影响因素[J].石油与天然气地质, 2012,33(3):364 - 374.
Li Juan, Yu Bingsong, Zhang Jinchuan, et al. Reservoir Characteristics and Their Influence Factors of the Lower Cambrian Dark Shale in Northern Guizhou[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(3): 364 - 374.
- [25] 张亚云,陈勉,邓亚,等.温压条件下蒙脱石水化的分子动力学模拟[J].硅酸盐学报,2018,46(10):1489 - 1498.
Zhang Yayun, Chen Mian, Deng Ya, et al. Molecular Dynamics Simulation of Temperature and Pressure Effects on Hydration Characteristics of Montmorillonites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(10): 1489 - 1498.
- [26] 王进,王军霞,曾凡桂,等.蒙脱石晶体结构构型及其XRD、IR的分子模拟[J].矿物学报,2011,31(1): 133 - 138.
Wang Jin, Wang Junxia, Zeng Fangui, et al. Molecular Simulations of Crystal Structure Conformation X-Ray Diffraction and Infra-Red Spectrum in Montmorillonites[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2011, 31(1): 133 - 138.
- [27] 吉利明,马向贤,夏燕青,等.黏土矿物甲烷吸附性能与微孔隙体积关系[J].天然气地球科学,2014,25(2):141 - 152.
Ji Liming, Ma Xiangxian, Xia Yanqing, et al. Relationship Between Methan Adsorption Capacity of Clay Minerals and Micropore Volume[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(2): 141 - 152.
- [28] 熊健,刘向君,梁利喜.甲烷在黏土矿物狭缝孔中吸附的分子模拟研究[J].煤炭学报,2017,42(4):959 - 968.
Xiong Jian, Liu Xiangjun, Liang Lixi. Molecular Simulation Study on the Adsorption Behaviors of Methane in Slit-Like Clay Mineral Pore[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(4): 959 - 968.