

# 深层页岩气等温吸附数学模型研究

蒋葵霖, 邹昊男, 杨周潘, 曲政翰

重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆

收稿日期: 2024年3月10日; 录用日期: 2024年4月29日; 发布日期: 2024年5月9日

## 摘要

我国深层页岩气储量占比大, 明确深层页岩气吸附规律对于准确评价深层页岩气储量具有十分重要的意义。然而, 深层页岩储层温度压力高, 远超实验测试范围, 导致深层页岩气吸附规律尚不清楚。因此, 采用分子模拟技术构建深层页岩干酪根模型, 模拟深层页岩甲烷高温高压吸附行为, 揭示深层页岩气储层原位吸附规律, 在此基础上, 研究了深层页岩气等温吸附数学模型。结果表明: 随着温度的增加, 深层页岩气吸附量减少; 随着压力的增加, 深层页岩气吸附量呈现先快后慢的增加, 并在高压段趋于平缓; 通过采用Langmuir模型、Freundlich模型以及Langmuir-Freundlich模型对模拟数据进行拟合, 明确了Langmuir-Freundlich模型能够更好描述深层页岩气吸附规律。

## 关键词

深层页岩气, 干酪根, 吸附, 数学模型, 分子模拟

# Isothermal Adsorption Mathematical Model of Deep Shale Gas

Kuilin Jiang, Haonan Zou, Zhoupan Yang, Zhenghan Qu

School of Petroleum and Natural Gas Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Mar. 10<sup>th</sup>, 2024; accepted: Apr. 29<sup>th</sup>, 2024; published: May 9<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Deep shale gas reserves account for a large proportion in China. It is of great significance to clarify the adsorption law of deep shale gas for accurate evaluation of deep shale gas reserves. However,

the high temperature and pressure of deep shale reservoirs far exceed the experimental test range, leading to the unclear adsorption law of deep shale gas. Therefore, a deep shale kerogen model was constructed by molecular simulation technology to simulate the adsorption behavior of methane in deep shale at high temperature and high pressure, and to reveal the *in-situ* adsorption law of deep shale gas reservoirs. On this basis, the isothermal adsorption mathematical model of deep shale gas was studied. The results show that with the increase of temperature, the adsorption amount of deep shale gas decreases, and with the increase of pressure, the adsorption amount of deep shale gas increases first fast and then slowly, and tends to be flat in the high pressure section. By using the Langmuir model, Freundlich model and Langmuir-Freundlich model to fit the simulated data, it is clear that the Langmuir-Freundlich model can better describe the adsorption law of deep shale gas.

## Keywords

Deep Shale Gas, Kerogen, Adsorption, Mathematical Model, Molecular Simulation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

页岩气是指富含有机质、成熟的暗色泥页岩或高碳泥页岩中由于有机质吸附作用或岩石中存在着裂缝和基质孔隙,使之储集和保存了一定具有商业价值的生物成因、热解成因及二者混合成因的天然气[1]。中国页岩气藏储量丰富,据联合国贸易和发展会议 2022 年发布的一份报告显示,中国的页岩气储量排名全球第一(达 31.6 万亿立方米)。近十年来,中深层新增储量已经占到了全球新增储量的 30%,其中深层、超深层储层中蕴藏了 34.3%石油和 59.5%天然气,勘探潜力巨大[2]。通过大力开发本土的页岩气资源,可以减少对外部能源,尤其是石油和天然气的依赖,增强国家能源自给自足的能力,保障我国能源安全,同时助力双碳目标的实现也具有重要意义。虽然目前地下 3500 m 以内的中浅层页岩气开发技术已经相对成熟,使得页岩气藏得以规模化商业开发,然而超过 3500 m 深度的深层页岩气藏开发技术仍处于初级阶段,尚未能够支持大规模开采。受现有实验测试条件的限制,深层页岩气吸附机理尚不清楚,其中气体吸附作用便是一重要因素。

大量页岩气以吸附态形式赋存,这主要归因于富含有机质页岩的有机-无机纳米孔喉系统,关键在于结构复杂、高比表面积的有机质微孔(孔径 < 2 nm)-介孔(孔径为 2~50 nm) [3]。目前,页岩气吸附能力的评价手段主要有 3 种,即矿场测试法、室内评价法和分子模拟法。然而深层地层压力系数介于 1.8 到 2.2,温度多在 393.15 K 以上,矿场测试法和室内评价法的实验压力有限,一般不高于 40 MPa,无法达到深层页岩气藏储层压力。近年来,分子模拟法是被成功应用于页岩气吸附领域的新方法,常用的模拟方法有巨正则系综蒙特卡洛(GCMC)方法和分子动力学(MD)方法[4]。MD 是分子力场与经典力学原理相结合而发展起来的计算模拟方法,以牛顿运动方程为基础,通过模拟计算粒子随时间变化的运动轨迹以及对粒子的位置、动量等参数进行统计力学转换,并经过时间平均最终得到体系的扩散系数、热量等宏观性质。GCMC 方法又称随机抽样或统计实验方法,是基于概率论和统计理论的一种计算方法,计算机随机数是蒙特卡洛模拟计算的基础,该方法通过引入波尔兹曼常数计算模拟体系的平均信息。GCMC 方法通常在正则系综和巨正则系综中进行,模拟中对粒子进行随机平移、旋转、插入和删除,并基于所选用的分子

力场计算体系的能量。在此条件下,通过特定的取样方法对结构模型设定随机过程,反复生成时间[5]。例如,李晶辉[6]等人采用蒙特卡洛方法和分子模拟方法研究 $\text{CH}_4$ 在II型干酪根中的微观吸附行为和机理,指出孔径越大, $\text{CH}_4$ 超额吸附量越大;温度越高, $\text{CH}_4$ 超额吸附量越低。黄亮[7]等人采用巨正则蒙特卡洛和分子动力学耦合方法,开展甲烷赋存模拟,分析压力、温度、孔径和孔隙形状对甲烷赋存量的影响规律,指出了甲烷过剩吸附量和溶解量受温度影响较小;随温度升高,甲烷绝对吸着量和游离气体量减少;陈佳乐[8]等人运用蒙特卡洛和分子动力学方法,模拟了甲烷在粗糙壁面结构孔隙中的吸附和流动行为,模拟显示粗糙结构对甲烷的吸附量有显著影响,压力小于20 MPa时,粗糙模型中的吸附量更大。任俊豪[9]等人基于分子动力学模拟甲烷分子在纳米孔隙中的流动行为,指出甲烷分子在温度升高和孔径增大时扩散加快,而在压力增大时扩散变缓。

虽然许多学者已广泛运用分子模拟技术进行页岩气吸附模拟研究,并取得了丰硕成果,但大多研究的是中浅层页岩气,且采用理想的狭缝模型和常用的干酪根分子模型,缺少了与实际储层相结合的研究,难以保证模拟结果的可靠性。本研究基于四川盆地南部地区上奥陶统五峰组-下志留统龙马溪组海相页岩气藏,采用分子模拟技术建立深层页岩干酪根模型,模拟甲烷在高温高压下的吸附规律,明确适用于描述深层页岩气吸附规律的数学模型。

## 2. 深层页岩干酪根模型建立

吸附气主要赋存在页岩有机质干酪根和黏土矿物中,而有机质干酪根中吸附比例较大。因此,研究页岩有机质干酪根的特征及其吸附机理对页岩气开发有重要作用[10]通常,干酪根类型按照美国地质调查局(USGS)和其他研究机构的分类标准,大致可以分为四种类型。

研究表明四川盆地龙马溪组泥页岩主要为I型干酪根和II型干酪根,以II型干酪根为主[11]。目前大部分学者采用UNGERER [12]等提出的干酪根结构作为通用干酪根分子结构,由于四川盆地龙马溪组泥页岩的干酪根分子结构与常见的II型干酪根分子结构存在显著差异,因此采用常规的干酪根分子模型研究龙马溪组深层页岩气的吸附机理显然不合理,且无法准确描述深层页岩气原位条件吸附规律。基于此,本研究选用Shan Huang [13]等人基于四川盆地南部志留系构建了深层页岩干酪根分子结构( $\text{C}_{320}\text{O}_{19}\text{N}_7\text{S}_2$ )构建了II型干酪根分子,本研究使用MS软件中build功能首先建立超晶胞,然后将干酪根分子放入超晶胞中,盒子的初始密度为 $0.916 \text{ g/cm}^3$ ,温度为407 K。在MS中Forcite模块的Anearl上优化已经建立的初始模型,退火动力学选Ultra-fine,循环5次;初始温度407 K,中间循环温度500 K;一个循环升温5次,动力学步长为5000,总步数500,000;整个模拟在NPT ensemble下进行;动力学模拟时间步长1 fs,总时1000 ps。其中优化后的干酪根模型密度为 $0.908 \text{ g/cm}^3$ ,体积为 $9.21 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ ,而干酪根密度的变化范围为通常在 $0.9\sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  [14] [15],因此,本文所建立的干酪根模型是合理的。

## 3. 深层页岩气吸附模拟及分析

### 3.1. 深层页岩气吸附模拟

利用所建立的深层页岩干酪根分子模型开展深层页岩气高温高压吸附,模拟甲烷在原位条件下的吸附行为。蒙特卡罗方法可以较为准确地重现多孔碳材料中气体吸附现象[16]。因此,本文采用巨正则蒙特卡洛方法模拟深层页岩干酪根对甲烷的等温吸附,并绘制等温吸附曲线。模拟过程中,采用Dreiding力场,分子间静电力及范德华力的相互作用采用Ewald & Atom求和方法。每个测试点采用前 $1 \times 10^6$ 步进行吸附平衡,后 $1 \times 10^7$ 步作为吸附量的统计样本。基于四川盆地龙马溪组深层页岩气藏储层特征,本研究模拟了 $80^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $120^\circ\text{C}$ 、 $140^\circ\text{C}$ 和 $160^\circ\text{C}$ 共五组等温吸附曲线,每组等温吸附曲线由20组测压点组成,设置压力为0 MPa到160 MPa。模拟甲烷高温高压等温吸附,模拟结果如图1所示。

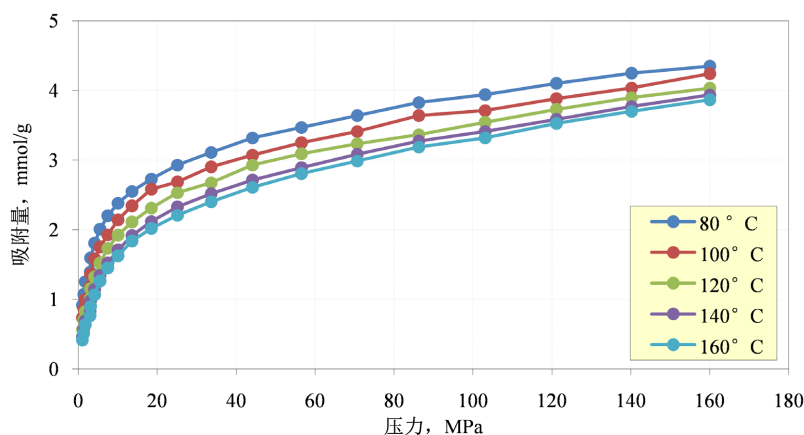


Figure 1. Isothermal adsorption curves of deep shale gas

图 1. 深层页岩气等温吸附曲线

## 3.2. 结果分析

### 3.2.1. 温度因素

同一压力下, 温度越高, 页岩气绝对吸附量越少。受温度对吸附量影响的差异性, 在低压条件下会随压力增加而增大, 而在高压条件下则相对稳定。这是由于在高压条件下, 干酪根内部的吸附位几乎饱和, 此时随着温度升高, 甲烷分子的动能增大, 促使其从吸附位逃脱; 相反, 在低压条件下, 存在大量未被填满的吸附位, 这导致甲烷分子受到储层壁面吸引力而难以逃离。

在相同压力下, 气体吸附量随着温度的升高而逐渐降低, 具体可从以下两个方面原因。① 由热力学中吉布斯自由能(Gibbs Free Energy)的角度来看, 吸附过程可以被视为一个自发过程, 其自发性由  $\Delta G$  (吉布斯自由能变) 决定,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , 其中  $\Delta H$  是焓变,  $T$  是温度,  $\Delta S$  是熵变。在吸附过程中,  $\Delta H$  通常为负值(放热), 而  $\Delta S$  (系统熵的变化) 也可能为负, 因为吸附过程导致气体分子的有序度增加。随着温度的升高,  $T\Delta S$  项的影响增大, 如果  $\Delta S$  为负, 则  $T\Delta S$  为正, 这将导致  $\Delta G$  变得不那么负或者变成正值, 从而减少了吸附的自发性。② 根据动能理论可知, 温度的升高会导致气体分子的平均动能增加, 这意味着分子之间以及分子与吸附表面之间的相互作用相比于分子的热运动变得相对微弱。随着温度的升高, 气体分子速度增快, 它们更容易克服表面的吸引力并离开表面, 导致吸附量减少。

综上所述, 在同一压力下, 气体吸附量随温度升高而减少的现象, 本质上是由于吸附过程的放热性质、分子动能的增加以及动态平衡的移动导致的。

### 3.2.2. 压力因素

由图 1 可知, 在相同温度下, 压力对页岩气的吸附量影响显著, 甲烷的绝对吸附量随着压力的增加而增加。在低压条件下, 随着压力的增大, 页岩气的吸附量也随之增加, 并且增幅较大。在高压段, 页岩气吸附量虽然逐渐增多但增幅小, 且逐渐趋于平稳。

上述现象可从三个阶段来详细讨论分析。① 初始阶段: 吸附量迅速增加。这是由于随着压力增大, 储层孔道内游离气体分子增多, 且在低压时, 吸附表面上有大量未被占据的吸附位点。因此, 初始时气体分子很容易找到吸附位点并被吸附, 导致绝对吸附量迅速增加; 气体分子与固体表面之间的吸引力(如范德华力或化学键力)促使气体分子在接触表面时被吸附。在初始阶段, 由于表面上的空闲位点较多, 这种吸引力更容易发挥作用, 从而加速吸附过程。② 中间阶段: 吸附量增幅变小。随着更多的气体分子被吸附, 可用的吸附位点数量减少。因此, 新的气体分子找到未占据位点的机会减少, 导致吸附速率下降,

且气体分子之间以及气体分子与已吸附分子之间的竞争增加,进一步降低了吸附速率。③ 高压阶段:吸附量趋于平稳。当大部分可用吸附位点都被占据后,系统接近饱和状态。此时,即使压力继续增加,也很难有新的气体分子被吸附,因为几乎没有剩余的空闲位点可供吸附。

#### 4. 深层页岩气等温吸附数学模型研究

基于对深层页岩气吸附微观机理取得的认识,通过拟合模拟数据遴选适用于深层页岩气吸附的数学模型。根据气体吸附理论[17],本文选取了单分子层吸附的 Langmuir 模型、单分子层非均匀吸附的 Freundlich 模型以及 Langmuir 的修正模型 Langmuir-Freundlich (LF)模型进行数据拟合分析。

##### ① Langmuir 模型

$$V_{ab} = V_0 \frac{b_1 p}{1 + b_1 p} \quad (1)$$

##### ② Freundlich 模型

$$V_{ab} = F p^n \quad (2)$$

##### ③ LF 模型

$$V_{ab} = V_0 \frac{b_1 p^n}{1 + b_1 p^n} \quad (3)$$

式中:  $V_0$  为空隙最大吸附量, mmol/g;  $p$  为压力, 单位: MPa;  $p_0$  为饱和蒸汽压, MPa;  $b_1$ 、 $F$  和  $n$  均为待定系数。

基于上述三个吸附模型,采用最小二乘法对满足深层页岩储层条件的高温高压吸附数据进行拟合,拟合结果如图 2。由此可知:LF 模型能够较好地描述深层页岩气不同压力阶段的吸附特征。Langmuir 模型在 80 MPa 以前整体表现出预测值偏大、高于 80 MPa 预测显著偏低的特征, Freundlich 模型尽管在 80 MPa 以前整体表现出预测值偏低、高于 80 MPa 预测偏高的特征,但相较于 Langmuir 模型, Freundlich 模型偏差较小。

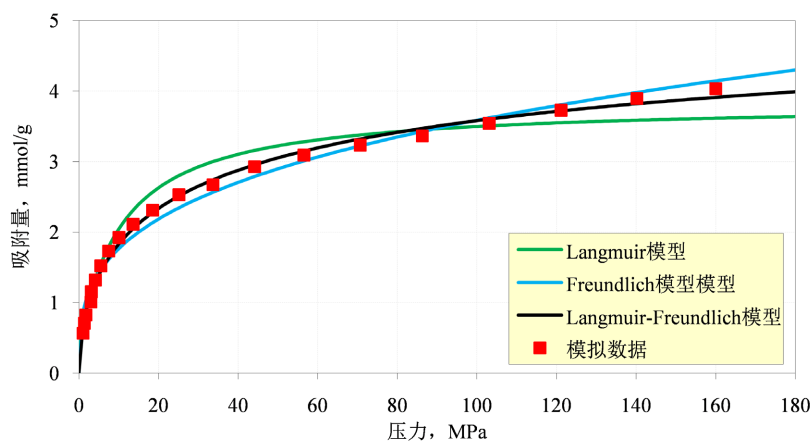


Figure 2. Fitting of different adsorption models to the simulation data of deep shale gas adsorption

图 2. 不同吸附模型对深层页岩气吸附模拟数据拟合情况

#### 5. 结论

1) 结合四川盆地龙马溪组深层页岩气藏储层特征,构建了深层页岩干酪根模型,模拟了深层页岩气

高温高压吸附行为, 揭示了深层页岩气吸附量与温度呈负相关, 与压力呈正相关的吸附规律。

2) 明确了深层页岩气微观吸附机理。等压时, 温度越高, 气体分子所拥有的动能越大, 更容易从吸附点位逃离, 从而气体吸附量就更少; 等温时, 压力越大, 储层孔道内的游离气体分子越多, 气体更加容易在孔道内吸附, 但当吸附点位逐渐趋于饱和时, 气体吸附量逐渐平稳。

3) 通过采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型以及 Langmuir-Freundlich 模型对深层页岩气高温高压吸附数据拟合结果表明, Langmuir-Freundlich 模型在全压力段均有较好的拟合效果, 因此适合用于描述深层页岩气在高温高压下的吸附行为。

## 基金资助

重庆科技学院大学生科技创新训练计划项目(项目编号: 2023129); 国家自然科学基金青年科学基金项目(项目编号: 52304024); 重庆市自然科学基金面上项目(项目编号: CSTB2023NSCQ-MSX0264); 重庆科技学院人才引进科研启动资助项目(项目编号: ckrc2022025)。

## 参考文献

- [1] 王祥, 刘玉华, 张敏, 等. 页岩气形成条件及成藏影响因素研究[J]. 天然气地球科学, 2010, 21(2): 350-356.
- [2] 郭旭升, 胡宗全, 李双建, 等. 深层—超深层天然气勘探研究进展与展望[J]. 石油科学通报, 2023, 8(4): 461-474.
- [3] 郭旭升, 腾格尔, 魏祥峰, 等. 四川盆地深层海相页岩气赋存机理与勘探潜力[J]. 石油学报, 2022, 43(4): 453-468.
- [4] 梁洪彬, 张烈辉, 赵玉龙, 等. 基于分子模拟的深层海相页岩气吸附特征研究[J]. 深圳大学学报(理工版), 2021, 38(6): 598-604.
- [5] 曹达鹏, 高广图, 汪文川. 巨正则系综 Monte Carlo 方法模拟甲烷在活性炭孔中的吸附存储[J]. 化工学报, 2000(1): 23-30.
- [6] 李晶辉, 韩鑫, 黄思婧, 等. 页岩干酪根吸附规律的分子模拟研究[J]. 油气藏评价与开发, 2022, 12(3): 455-461. <https://doi.org/10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2022.03.007>
- [7] 黄亮, 冯鑫宽, 杨琴, 等. 深层页岩干酪根纳米孔隙中甲烷微观赋存特征[J]. 石油钻探技术, 2023, 51(5): 112-120.
- [8] 陈佳乐, 马妮萍, 国建华, 等. 页岩气在粗糙纳米孔中吸附和运输的分子模拟[J]. 原子与分子物理学报, 2024, 41(5): 67-74. <https://doi.org/10.19855/j.1000-0364.2024.052002>
- [9] 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.
- [10] 侯大力, 韩鑫, 唐洪明, 等. 龙马溪组页岩干酪根表征初探及干酪根吸附特征研究[J]. 油气藏评价与开发, 2023, 13(5): 636-646. <https://doi.org/10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2023.05.011>
- [11] 刘思逸, 高平, 肖贤明, 等. 四川盆地五峰—龙马溪组黑色页岩有机岩石学特征研究[J]. 现代地质, 2022, 36(5): 1281-1291. <https://doi.org/10.19657/j.geoscience.1000-8527.2022.046>
- [12] Philippe, U., Julien, C. and Marianna, Y. (2015) Molecular Modeling of the Volumetric and Thermodynamic Properties of Kerogen: Influence of Organic Type and Maturity. *Energy Fuels*, **29**, 91-105. <https://doi.org/10.1021/ef502154k>
- [13] Huang, S., Ma, X.H., Yang, H.Z., et al. (2022) Experimental Characterization and Molecular Modeling of Kerogen in Silurian Deep Gas Shale from Southern Sichuan Basin, China. *Energy Reports*, **8**, 1497-1507. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.12.056>
- [14] Vandenbroucke, M. and Largeau, C. (2007) Kerogen Origin, Evolution and Structure. *Organic Geochemistry*, **38**, 719-833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>
- [15] Helgeson, C.H., Richard, L., McKenzie, F.W., et al. (2009) A Chemical and Thermodynamic Model of Oil Generation in Hydrocarbon Source Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 594-695. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.004>
- [16] 姚晨牧, 冯丽, 安亚雄, 等. 碳材料的分子模型及模拟方法在吸附中应用的研究进展[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2021, 46(S1): 1-9.
- [17] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 35-36.