

页岩气提高采收率关键技术进展

徐 凯, 李 晨

重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆

收稿日期: 2024年9月11日; 录用日期: 2024年12月5日; 发布日期: 2024年12月18日

摘 要

为了响应双碳政策, 同时减少温室气体的排放, 改善我国的能源结构, 本文以页岩气开发中最终采收率低的问题为研究对象, 针对页岩气开发中增产措施的应用问题展开了讨论, 论述CO₂增强页岩气开采技术和氧化页岩进行储层改造技术的研究进展。CO₂增强页岩气开采技术和氧化页岩进行储层改造技术被视为一种非常有前景的页岩气藏开发方式, 能够实现对页岩气藏的有效开发。这两种方法对环境保护和能源开发都具有重要意义。

关键词

页岩气, CO₂, 氧化, 增产

Progress in Key Technologies for Improving Shale Gas Recovery

Kai Xu, Chen Li

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

Received: Sep. 11th, 2024; accepted: Dec. 5th, 2024; published: Dec. 18th, 2024

Abstract

In order to respond to the dual carbon policy, reduce greenhouse gas emissions, and improve my country's energy structure, this paper takes the problem of low final recovery in shale gas development as the research object, discusses the application of production-increasing measures in shale gas development, and discusses the research progress of CO₂-enhanced shale gas extraction technology and oxidized shale reservoir transformation technology. CO₂-enhanced shale gas extraction technology and oxidized shale reservoir transformation technology are regarded as a very promising way to develop shale gas reservoirs, which can achieve effective development of shale gas reservoirs. These two methods are of great significance to environmental protection and energy

文章引用: 徐凯, 李晨. 页岩气提高采收率关键技术进展[J]. 石油天然气学报, 2024, 46(4): 432-438.

DOI: 10.12677/jogt.2024.464052

development.

Keywords

Shale Gas, CO₂, Oxidation, Production-Increasing

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

我国作为除了北美之外最大的页岩气生产国,通过十余年的技术攻关,中国以四川盆地及其邻区为重点,已经实现了海相页岩气资源的有效开发[1]。结合国外以及国内已开发的页岩气生产开发特征,其开发所面对的开发周期长、开发初期产量递减快、开发中后期产量低、页岩气藏的最终采收率(EUR)低的问题也就随之更加的尖锐。

为此,基于我国页岩气资源开发的持续快速推进,找到可以有效提高页岩气藏采收率的方法也就更加的迫在眉睫,本文在很多学者的大量研究上进行总结归纳,以期页岩气藏的开发提供参考。

2. 我国页岩气开发现状

页岩气资源作为一种可靠的新型能源而备受关注,加强页岩气勘探开发,不断优化我国能源消费结构,不仅对保障国家能源安全,而且对石油天然气行业的持续稳定发展,都具有非常重要的战略意义[2]。

中国页岩气资源储量高居世界前列,页岩气资源在我国的总地质储量预计可达到 $150 \times 10^{12} \text{ m}^3$ [3],并且以新疆和四川作为我国页岩气的主要分布区域,而在东北、华北、山西、内蒙、西南等地也有一定的分布,总的可采资源量介于 $11.5 \times 10^{12} \sim 36.1 \times 10^{12} \text{ m}^3$,以海相页岩气为主[3]。在经历十余年的探索与发展后,现已对中浅层(埋深不超过 3500 m)页岩气形成有效开发,而对深层(埋深 3500 m~4500 m)页岩气的勘探开发正在进行技术突破[4]。

2012~2020 年中国天然气产量增长 $780 \times 10^8 \text{ m}^3$,其中页岩气产量占比逐年升高,已从 2013 年的 0.2% 增长到 2020 年的 10.6%,在中国天然气产量的增长中扮演了重要的角色。我国的页岩气产量稳定增长且速度较快,但产量主要来源于中浅层页岩储层[5],且仅在四川盆地内的涪陵、威远、威荣、长宁和昭通等地形成了商业开采,而在其他具有开发潜力的地区并没有形成商业开采[6]。

目前中浅层页岩气开发在我国的生产特征表现为典型的“L 型”曲线递减规律,初始产量高、递减快、单井第一年递减率一般为 60%~70% [7]、气井产能差异较大[8]。在深层页岩气方面,我国页岩气勘探开发主战场正在向深层转移,近年来我国对深层页岩气的勘探与开发揭示了深层页岩气良好的勘探潜力[9]。

总体来说,我国页岩气资源丰富,发展势头迅猛,但发展仍受制于页岩气储层开发大、产量下降快、最终采收率(EUR)低等问题,为了摆脱页岩气井产量下降快、最终采收率低等问题所带来的发展难题,找到合理的方法提高页岩气采收率对于我国页岩气资源的开发具有极为重要的意义。

3. 页岩气提高采收率手段

3.1. 通过页岩氧化爆裂进行储层改造提高页岩气采收率

提高页岩气采收率的一个重要因素是提升页岩气储层的渗流能力[10],针对于含有黄铁矿等易氧化

溶蚀矿物的页岩储层, 可利用氧化反应溶蚀有机质、黄铁矿等矿物, 形成溶蚀裂缝, 进一步提升页岩储层的渗流能力。

3.1.1. 页岩氧化爆裂提高采收率方法的机理

页岩储层中存在的有机物、黄铁矿等矿物发生氧化反应会形成溶蚀缝隙并产生一系列后续变化, 进而对储层的渗流能力产生影响, 这就给进行氧化爆裂改造储层提供了理论依据。

其具体反应过程大体如下:

(1) 页岩储层中有机物、黄铁矿等矿物在被氧化后会分解为二氧化碳和水等物质, 反应后储层会产生溶蚀孔缝, 进而沟通页岩储层中的裂缝系统。

(2) 储层中的有机物、黄铁矿等矿物被氧化后会产生大量热量、气体、有机酸等, 使得页岩储层中的孔隙压力快速增加, 进而在储层中产生爆裂, 增加储层的改造深度。

(3) 氧化反应会生成有机酸并与页岩储层中的碳酸盐矿物发生反应, 最终降低岩石强度, 在一定程度上增大页岩因储层孔隙压力升高而产生爆裂产生的可能, 最终加强储层改造的效果。

(4) 储层中的有机物(以其较大的比表面积以及对气体的亲和力提供了吸附气的主要赋存空间)会随着氧化反应而被消耗, 从而导致页岩储层的吸附甲烷能力将会大幅降低, 进一步促进吸附气的解吸[11]。

3.1.2. 页岩氧化爆裂提高采收率方法的效果与影响因素

目前页岩氧化爆裂提高采收率并无在页岩气开发现场应用的实例, 仍停留在理论和实验阶段。

为了证实页岩储层中的有机物、黄铁矿等矿物被氧化的可行性, 马荣华等[12]选用含量为 15% 的双氧水对页岩粉体样品进行氧化腐蚀, 在浸泡 240 h 后发现页岩的溶蚀率达到 11.2%, 证实了利用氧化反应腐蚀页岩储层的可行性。

页岩储层的溶蚀率在一定程度上也反映了页岩储层氧化的效果, 为了探究溶蚀率的影响因素, 康毅力等[13]进行页岩粉体浸泡实验并总结后认为氧化液浓度与溶蚀率呈现正相关关系, 但溶蚀率越高, 产生的固相微粒也就越多, 并同样与氧化液发生氧化反应, 氧化液分解消耗量也就随之增加, 为了避免这种无意义的消耗, 在氧化爆裂的过程中要控制氧化改造的效果, 避免氧化过度。

同样地, 页岩储层的氧化溶蚀也会对储层的孔隙度、渗透率等参数造成影响, 金佳旭等人[14]以湖南常德市常 1 井牛蹄塘组页岩为样品, 利用质量分数为 30% 的过氧化氢溶液作为氧化试剂对页岩进行氧化, 其结果表明经过 360 h 的氧化后, 页岩内部直径为 3 nm~10 μm 的孔隙较之氧化前更加发育, 并产生了直径大于 30 μm 的孔隙, 试样的渗透性提高了 6 个数量级。也就进一步印证了利用氧化反应改造页岩储层的可行性。

而不同的氧化方式也会对页岩储层的孔隙度、渗透率造成不同的影响, 周禹[15]分别使用了 H_2O_2 溶液进行低温氧化以及进行高温氧化(燃烧及热解)并对比两种储层氧化方式对页岩储层的孔隙结构所造成的影响后, 其结果表明高温氧化不仅仅可以比低温氧化更加彻底的去除有机质, 而且还可以分解部分矿物质, 有着更好的氧化效果。

在另一方面, 陆绍信等[16]在以黄县油页岩为样品采用三种不同的氧化剂进行氧化实验后, 发现在页岩储层中的氧化存在着氧化选择性, 具体表现为:

- (1) 当 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TFA}$ 作为氧化剂时, 页岩中干酪根的芳族结构优先被氧化;
- (2) 当采用 KMnO_4 作为氧化剂时, 当氧化程度不高时页岩中的脂族结构部分优先被氧化;
- (3) 在碱性介质下, 常压空气即可直接氧化页岩, 但无明显氧化选择性。

综上, 目前的研究表明利用页岩氧化爆裂提高采收率方法对页岩储层进行储层改造是可行的、有效的, 但对于氧化反应的具体过程以及不同矿物组成的页岩所被氧化改造的效果尚不明确, 仍需进一步的

探究。

3.1.3. 页岩氧化爆裂提高采收率方法的不足与展望

页岩氧化爆裂提高采收率方法可以很好地解决页岩气开发对于环境的污染问题, 符合可持续发展的要求, 但其缺陷在于:

(1) 页岩储层的非均质性强、埋藏深度深的现实问题限制了对页岩储层的认识, 也就导致了使用页岩氧化爆裂提高采收率方法氧化剂含量的添加很难界定, 可能造成不必要的经济损失, 如果判断错误, 甚至可能造成页岩气储层本就不高的渗透率进一步下降。

(2) 页岩储层矿物成分复杂, 若对页岩储层进行储层氧化, 并没有有效的手段去检测氧化效果, 不可控因素多, 一旦发生预料外的情况无法及时做出应对, 造成产能降低。

但是针对于认识较深的页岩气藏, 页岩氧化爆裂提高采收率方法可以很好地解决污染问题, 并通过程秋阳等[17]提出的“氧化与水力压裂协同作用”达到“变害为利”的效果。

因此, 页岩氧化爆裂提高采收率方法应当随着页岩储层认识手段的丰富而不断完善, 对储层认识越准确, 该方法的可靠性就越高, 进而缓解页岩气开发和环境之间的矛盾, 达到可持续发展的最终目的。

3.2. 注入二氧化碳(CO₂)提高页岩气采收率

针对于页岩储层优先吸附 CO₂ 的特性[18]-[21], 有学者提出在页岩储层中注入 CO₂ 并利用 CO₂ 与页岩储层中的吸附气(以吸附态存在于页岩储层中的 CH₄)发生的竞争吸附作用以提高页岩储层中吸附气采收率, 从而达到提高页岩气采收率的目的, 同时进行 CO₂ 的埋存, 减缓温室效应, 最终实现经济效益和环境效益的双赢。

3.2.1. 注入 CO₂ 提高页岩气采收率机理

在页岩储层中, 吸附气的含量占整个储层的 20~85% [22], 意味着提高页岩气的采收率在一定程度上也就是提高吸附气的采收率。在页岩储层中, 有机质(干酪根)以其提供的主要的比表面积和对气体的亲和性等优势得以成为吸附气的主要赋存空间[23]。而在干酪根中, CO₂ 分子在干酪根纳米孔中吸附能力强于甲烷[24], 因此当 CO₂ 进入页岩储层中时会发生竞争吸附, 注入的 CO₂ 分子将会占据原始的 CH₄ 分子的吸附位点[25], 通过置换将本来以吸附态赋存于干酪根中的甲烷解吸出来, 以达到促进吸附气解吸并提高页岩气采收率的目的。

3.2.2. 注入 CO₂ 提高页岩气采收率影响因素

目前评价 CO₂ 与 CH₄ 竞争吸附能力的指数大多使用 CO₂/CH₄ 吸附选择性系数($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$), 其表达为:

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{x_{\text{CO}_2} \times y_{\text{CH}_4}}{x_{\text{CH}_4} \times y_{\text{CO}_2}} \quad (3.1)$$

式中: x_{CO_2} 、 x_{CH_4} 为吸附相 CO₂、CH₄ 的摩尔分数;

y_{CO_2} 、 y_{CH_4} 为气相中 CO₂、CH₄ 的摩尔分数。

(1) 温度、压力

王晓琪等[26]经过实验后认为 CO₂ 与 CH₄ 的竞争吸附选择系数与温度、压力密切相关。具体变化规律为:

当压力小于 25.0 MPa 时, 温度对 CO₂ 与 CH₄ 的竞争吸附选择系数作用明显, 表现为温度越低选择系数越大。

当压力为 25.0~35.0 MPa 时温度对选择系数的影响逐渐变得不明显。

当压力大于 35.0 MPa 时温度对选择系数的影响基本可以忽略。

当温度一定时, 选择系数随着压力的升高而迅速减小, 低温条件下压力作用的影响更为明显。当温度、压力都增大时, CO_2 与 CH_4 选择系数迅速降低。

当深埋深度大时, CO_2 与 CH_4 选择系数较低。因此, 对于一定深度范围的页岩气, 随着页岩气的开发, 在地层压力下降到一定程度时, 再进行 CO_2 驱替, 开发效果更佳。

(2) 水对 CO_2 与 CH_4 竞争吸附的影响

页岩储层中所存在的水的来源大致分为:

(a) 储层原生水;

(b) 因水力压裂而进入储层中的压裂液。

由于页岩气藏低渗的特点导致压裂是开发页岩气藏难以避免的一个环节, 水也就无可避免地存在于储层中, 成为了页岩气藏开发过程中难以避免的重要因素。

当页岩储层中存在水时, CO_2 通过注入井进入储层后与水发生三种主要的反应, 包括:

(a) CO_2 在水中的溶解;

(b) CO_2 与地层水之间的离子交换;

(c) 溶解度 CO_2 与地层岩石间的矿物学反应。

由此, 将引发一系列的 CO_2 - 水 - 页岩之间的相互作用, 其作用将引起原有的矿物腐蚀并产生新的沉淀, 进而影响到储层的孔隙度以及渗透率。

为了探究水在页岩储层中对气体吸附所造成的影响, Billemont 等[26]通过实验和分子模拟方法对 CH_4 和 CO_2 在含水碳纳米孔中的吸附行为进行了研究, 其研究表明水分不会改变气体在微孔隙中的填充机理, 但是会极大地减少气体的吸附量。而 Jin 等[27]采用 GCMC 方法模拟了水分对 CO_2 和 CH_4 的影响, 其结果表明少量水分也会极大的降低二者的吸附量。这些研究成果也印证了水分在页岩储层中起到了不可忽视的重要作用。

为了进一步明确水在注入 CO_2 提高页岩气采收率中所起到的作用, 黄亮等人[28]通过 MD 和 GCMC 方法分析了湿度对竞争吸附的影响, 其结果表明 CO_2 的竞争吸附能力在低湿度下随储层湿度含量的增加而得到有效改善。

3.2.3. 注入 CO_2 提高页岩气采收率的效果

由于目前的页岩储层微观渗流机理尚存在很多的争议, 且 CO_2 - 水 - 页岩相互作用所产生的影响尚不明确, 因此注入 CO_2 提高页岩气采收率仍存在很大的风险, 仍需要大量的实验与研究进一步印证其可靠性。

在页岩气开发现场, Louk 等[29]将此方法运用于开发现场, 并成功将大约 510 吨的 CO_2 注入 Chattanooga 页岩层, 注入 CO_2 后的五个月, 页岩气井的产量得到了明显的提升, 然而现场条件复杂, 此例并不能佐证注入 CO_2 提高页岩气采收率方法的稳定性。

而在实验方面, 为了证明注入 CO_2 提高页岩气采收率方法的可行性, 张广东等[30]人分别进行了直接降压解吸开发实验和 CO_2 置换法开发实验并对比开发效果, 结果表明富县页岩注 CO_2 置换法开采页岩气比直接降压开采的采收率提高了 7.66%。Liu 等[19]针对我国龙马溪组页岩进行 CO_2 驱替 CH_4 的研究, 发现 CO_2 的注入将残余气的采收率提高了 25%。

同样的, 石立红[31]分别进行了开发实验后认为注入 CO_2 强化开采页岩气的方案比衰竭式开发页岩气的方案采收率提高 4.86%, 也印证了此方法的可行性, 并检测了 CO_2 的分布, 其结果表明注入 CO_2 提高页岩气采收率的同时进行 CO_2 地质封存是可行的。

目前的研究无论是建立分子模型进行模拟竞争吸附还是进行竞争吸附实验,都证明了注入 CO₂ 提高页岩气采收率方法的可行性,但其应用于现场还是有很多的限制与风险,需要进行更加深入的研究来确定该方法的稳定性与影响因素。

3.2.4. 注入 CO₂ 提高页岩气采收率的不足与展望

目前注入 CO₂ 提高页岩气采收率的方法已经经过实验被证明其可靠性,但其缺陷在于:

(1) 页岩储层地下渗流过程极其复杂,虽然目前已经有很多学者对其进行研究,但仍然存在争议,对页岩储层微尺度的渗流机理尚不明确也就增大了注入 CO₂ 提高页岩气采收率的风险和难度。

(2) 在水力压裂的过程中,压裂液无可避免的进入储层,加之储层中的原生水,这两者在 CO₂ 进入储层后一旦与 CO₂ 接触将会呈酸性并与储层中的矿物发生反应进一步生成沉淀,可能导致渗透率的降低,这也就增大了注入 CO₂ 提高页岩气采收率方法的风险。

注入 CO₂ 提高页岩气采收率方法其可行性已经被很多学者证实,在改善我国的能源结构、缓解温室效应的问题上具有重要的意义,将上述缺陷解决后会大大地增加注入 CO₂ 提高页岩气采收率方法的可行性,避免因页岩储层产量下降快、开采周期长所带来的发展阻碍。

4. 对页岩气提高采收率未来发展的展望

随着油价的持续攀升和对页岩气地质知识的重视,目前,我国的页岩气勘探开发正在从北美向全球拓展,加速我国页岩气的勘探与利用,已经成为世界各大产油国和地区的共识。各大盆地、各沉积单元都有自己的特色和挑战,而页岩气这种低渗透储集层,则需要不断的革新,不断采用先进的技术,相信在未来,我国页岩气的发展一定会取得长足的进步,从而改变全球石油和天然气的勘探与开发。

5. 结论

中国页岩气资源丰富,开发潜力巨大,但勘探开发时间较短,现阶段页岩气采收率资料的获得难度仍然较大。

本文从页岩氧化爆裂提高采收率方法的机理和注 CO₂ 提高页岩气采收率机理等方面,论述了目前页岩气采收率技术研究进展。

提高页岩气藏采收率,关键在于提升甲烷气体解吸—扩散传输能力;传统水力压裂有利于提升页岩气藏渗流能力,但仍无法解决纳米孔内甲烷解吸—扩散传输能力低的难题。

在今后的研究中,应侧重在实际的页岩储层条件下的研究,并进一步地探讨页岩储层的微尺度渗流机理,明确页岩气在储层条件下的解吸吸附的运动过程及渗流机理,为进一步地探究提高页岩气提高采收率方法的可行性提供可信的理论支持。

参考文献

- [1] 邹才能,董大忠,王社教,等.中国页岩气开发进展、潜力及前景[J].天然气工业,2021,41(1):1-14.
- [2] 赵群.世界页岩气发展现状及我国勘探前景[J].天然气技术,2008,2(3):11-15.
- [3] 张锋.页岩气工业开发现状和对策研究[J].石化技术,2021,28(4):134-135.
- [4] 何晓,李武广,党录瑞,等.深层页岩气开发关键技术难点与攻关方向[J].天然气工业,2021,41(1):118-124.
- [5] 张金川,陶佳,李振,等.中国深层页岩气资源前景和勘探潜力[J].天然气工业,2021,41(1):15-27.
- [6] 聂海宽,何治亮,刘光祥,等.中国页岩气勘探开发现状与优选方向[J].中国矿业大学学报,2020,49(1):13-35.
- [7] 朱维耀,陈震,宋智勇,吴建发,李武广,岳明.中国页岩气开发理论与技术研究进展[J].工程科学学报,2021,43(10):1397-1412.
- [8] 姜馨淳,孙钦平,赵群.川南页岩气生产特征及经济效益分类方法[J].中外能源,2021,26(8):43-50.

- [9] 杨跃明, 陈玉龙, 刘燊阳, 邓宾, 徐浩, 陈丽清, 黎丁源, 殷樱子, 李怡. 四川盆地及其周缘页岩气勘探开发现状、潜力与展望[J]. 天然气工业, 2021, 41(1): 42-58.
- [10] Baihly, J., Altman, R., Malpani, R. and Luo, F. (2010) Shale Gas Production Decline Trend Comparison over Time and Basins. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Florence, 19-22 September 2010, SPE-135555-MS. <https://doi.org/10.2118/135555-ms>
- [11] 游利军, 康毅力, 陈强, 方朝合, 杨鹏飞. 氧化爆裂提高页岩气采收率的前景[J]. 天然气工业, 2017, 37(5): 53-61.
- [12] 马荣华, 刘春涛. 高铁酸钾的制备及在水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2003(5): 297-298.
- [13] 康毅力, 豆联栋, 游利军, 陈强, 程秋洋. 富有机质页岩增产改造氧化液浸泡离子溶出行为[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(7): 990-996.
- [14] 金佳旭, 付彦吉, 郑旭, 王文芳, 郝岩屿, 陈天宇. 氧化对牛蹄塘组页岩孔隙结构影响试验研究[J]. 工程地质学报, 2022, 30(1): 205-215.
- [15] 周禹. 页岩和致密砂岩的氧化特性研究[D]: [硕士学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2019.
- [16] 陆绍信, 王廷芬. 不同氧化剂对黄县油页岩氧化的影响[J]. 华东石油学院学报(自然科学版), 1987(1): 78-85.
- [17] 程秋洋, 游利军, 康毅力, 陈强, 豆联栋, 周洋. 氧化溶蚀与水力压裂协同提高页岩气藏采收率方法[C]//中国石油学会天然气专业委员会. 2018年全国天然气学术年会论文集(03 非常规气藏). 2018: 9.
- [18] 陈逸云, 冯涛, 喻红艳, 陈浩, 尹书郭. CO₂-水-页岩相互作用的研究现状及展望[J]. 广州化学, 2020, 45(2): 53-63.
- [19] Liu, J., Yao, Y., Liu, D. and Elsworth, D. (2017) Experimental Evaluation of CO₂ Enhanced Recovery of Adsorbed-Gas from Shale. *International Journal of Coal Geology*, **179**, 211-218. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.006>
- [20] 王海柱, 沈忠厚, 李根生. 超临界 CO₂ 开发页岩气技术[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(3): 30-35.
- [21] 张春伟. CO₂ 开采页岩气技术可行性分析[D]: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学, 2015.
- [22] John B. Curtis¹, (2002) Fractured Shale-Gas Systems. *AAPG Bulletin*, **86**, 1921-1938. <https://doi.org/10.1306/61e6dbbe-173e-11d7-8645000102c1865d>
- [23] 薛冰, 张金川, 唐玄, 杨超, 陈前, 满向杰, 党伟. 黔西北龙马溪组页岩微观孔隙结构及储气特征[J]. 石油学报, 2015, 36(2): 138-149+173.
- [24] 王天宇. 基于分子模拟的页岩干酪根内气体吸附规律研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
- [25] 王晓琦, 翟增强, 金旭, 吴松涛, 李建明, 孙亮, 刘晓丹. 地层条件下页岩有机质孔隙内 CO₂ 与 CH₄ 竞争吸附的分子模拟[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(5): 772-779.
- [26] Billemon, P., Coasne, B. and De Weireld, G. (2010) An Experimental and Molecular Simulation Study of the Adsorption of Carbon Dioxide and Methane in Nanoporous Carbons in the Presence of Water. *Langmuir*, **27**, 1015-1024. <https://doi.org/10.1021/la103107t>
- [27] Jin, Z. and Firoozabadi, A. (2016) Phase Behavior and Flow in Shale Nanopores from Molecular Simulations. *Fluid Phase Equilibria*, **430**, 156-168. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.09.011>
- [28] 黄亮, 宁正福, 王庆, 秦慧博, 叶洪涛, 张文通, 李钟原, 孙一丹. 湿度对 CH₄/CO₂ 在干酪根中吸附的影响: 分子模拟研究[J]. 石油科学通报, 2017, 2(3): 422-430.
- [29] Louk, K., Ripepi, N., Luxbacher, K., Gilliland, E., Tang, X., Keles, C., et al. (2017) Monitoring CO₂ Storage and Enhanced Gas Recovery in Unconventional Shale Reservoirs: Results from the Morgan County, Tennessee Injection Test. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **45**, 11-25. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.03.025>
- [30] 张广东, 周文, 吉尚策, 刘建仪, 张键, 杨火海. CO₂ 分子置换法开采页岩气实验[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2015, 42(3): 366-371.
- [31] 石立红. 超临界 CO₂ 开采页岩气技术可行性与安全性研究[D]: [博士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2015.