

页岩气藏中CO₂与CH₄竞争吸附的机理分析与技术展望

李 巍¹, 徐 凯¹, 王春兵¹, 乔泽旭¹, 吴 曼²

¹重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆

²重庆科技大学工商管理学院, 重庆

收稿日期: 2024年8月25日; 录用日期: 2024年9月18日; 发布日期: 2024年10月12日

摘 要

页岩气作为一种重要的非常规天然气资源, 在全球能源结构中占据越来越重要的地位。在页岩气的开发过程中, 气体在页岩中的吸附行为对气藏评估和开发方案的制定至关重要。本文综述了页岩气藏中二氧化碳与甲烷的竞争吸附机理、影响因素、实验研究进展、数值模拟方法及其实际应用, 并对未来研究方向进行了展望。

关键词

页岩气藏, 二氧化碳, 甲烷, 竞争吸附, 气藏开发

Mechanistic Analysis and Technological Perspectives of Competitive Adsorption of CO₂ and CH₄ in Shale Gas Reservoirs

Wei Li¹, Kai Xu¹, Chunbing Wang¹, Zexu Qiao¹, Man Wu²

¹College of Petroleum and Natural Gas Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

²College of Business Administration, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Aug. 25th, 2024; accepted: Sep. 18th, 2024; published: Oct. 12th, 2024

Abstract

Shale gas, as an important unconventional natural gas resource, occupies an increasingly important position in the global energy mix. During the development of shale gas, the adsorption

behaviour of the gas in shale is crucial for the assessment of the reservoir and the formulation of the development plan. This paper reviews the competitive adsorption mechanism of carbon dioxide and methane in shale gas reservoirs, the influencing factors, the progress of experimental research, numerical simulation methods and their practical applications, and gives an outlook on the future research direction.

Keywords

Shale Gas Reservoirs, Carbon Dioxide, Methane, Competitive Adsorption, Gas Reservoir Development

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

页岩气是一种分布于页岩层中的非常规天然气资源，主要由甲烷(CH₄)组成。由于页岩具有低渗透性和复杂的孔隙结构，气体在页岩中的吸附行为显得尤为重要。近年来，二氧化碳(CO₂)驱替甲烷的技术受到了广泛关注，二氧化碳不仅可以作为增产气体，还具有封存作用。因此，研究二氧化碳与甲烷之间的竞争吸附现象对于提高页岩气开采效率和实现二氧化碳地质封存具有重要意义[1]。

2. 页岩气藏与吸附现象

2.1. 页岩气藏的基本概念

页岩气藏是指天然气赋存在页岩地层中的一种气藏类型。页岩岩石通常具有复杂的孔隙结构，包括微孔和纳米级孔隙，这使得气体主要以吸附态存在于有机质表面或黏土矿物表面。气体在页岩中的赋存方式主要有三种：游离态、吸附态和溶解态，其中吸附态是最为重要的赋存形式[2]。吸附态气体主要吸附在页岩中的有机质表面或黏土矿物表面。由于页岩的低孔隙度和低渗透性，这些吸附态气体在总储量中占有相当大比例，特别是在富含有机质的页岩层中。研究表明，吸附态气体对页岩气藏的气体总储量具有显著影响，且这种形式的气体储存通常比游离态和溶解态更为稳定[2]。因此，吸附态气体的存在成为页岩气藏开发和生产中的关键因素之一。

2.2. 吸附现象的机理

吸附是指气体分子被固体表面或孔隙所捕获的过程。页岩中的吸附过程主要受到范德华力和静电力的控制。这些力共同作用，控制了气体分子在页岩孔隙中的吸附行为。对于甲烷和二氧化碳而言，由于二氧化碳的分子极性和吸附能较高，通常表现出较强的吸附能力。研究表明，石英等矿物在页岩气藏中扮演重要角色，特别是在石英纳米孔中，二氧化碳的吸附能力显著高于甲烷，展现出更强的优先吸附性[3]。

吸附的驱动力可以用吉布斯自由能变化来描述，当吉布斯自由能减少时，吸附过程更加自发进行。吸附平衡是指在一定压力和温度条件下，气体分子在固体表面达到动态平衡的状态，即单位时间内吸附和解吸的分子数相等。这个平衡状态由吸附等温线表示，常见的等温线模型有朗格缪尔(Langmuir)等温线模型，它可以有效描述气体在固体表面的单层吸附过程[4]。

3. 二氧化碳与甲烷在页岩中的竞争吸附

3.1. 竞争吸附的基本原理

竞争吸附是指在多组分气体系统中，不同的气体分子会争夺相同的吸附位点。对于二氧化碳(CO₂)和甲烷(CH₄)在页岩气藏中的竞争吸附现象，主要受气体的分子特性、孔隙结构、页岩的矿物组成及实验条件(如温度和压力)等因素的影响。由于二氧化碳分子具有更高的极性和更大的吸附能，相较于甲烷，它在页岩表面上表现出更强的吸附能力。这种优先吸附现象可以驱替已经吸附的甲烷分子，从而在一定程度上提高甲烷的采收率。

3.2. 竞争吸附的机理分析

二氧化碳和甲烷在页岩中的吸附行为可以通过其在固体表面的吸附能力来表征。二氧化碳由于分子极性较高且分子直径较小，在页岩孔隙表面上具有更大的吸附力[5]。根据范德华力和静电力的作用，二氧化碳分子与有机质和矿物表面之间形成较强的相互作用，这使得二氧化碳在有机质中的吸附优先性明显高于甲烷。吉布斯自由能的变化能够解释这种吸附动力学，通常情况下，二氧化碳的吸附导致系统的自由能减少，表明吸附过程自发进行。

3.3. 影响竞争吸附的因素

竞争吸附过程受多种因素的影响，主要包括：

温度和压力：“研究表明，随着温度升高，气体动能增加导致吸附量减少，而在较高压力下，二氧化碳表现出更强的吸附能力[6]。相反，较高的压力能够提高吸附量，因为在较高的压力下，气体分子更容易占据吸附位点。”研究表明，不同孔隙结构和地质条件对二氧化碳和甲烷的竞争吸附行为有显著影响，超临界二氧化碳的注入尤其能够提高二氧化碳在较小孔隙中的优先吸附，同时有效驱替甲烷[7] [8]。

页岩矿物组成：页岩中的有机质和黏土矿物能够显著增强二氧化碳的吸附能力，特别是在含有大量有机质的页岩中，二氧化碳吸附优先性明显高于甲烷[6]。高有机质含量的页岩通常具有更高的吸附能力，因为有机质具有更高的表面能和较强的亲和力，能够更有效地吸附二氧化碳。黏土矿物的存在使得二氧化碳在该类矿物表面吸附能力显著提高，黏土矿物、石英和碳酸盐矿物的不同组合也会影响吸附特性[2]。

孔隙结构：页岩的孔隙度和比表面积是决定气体吸附能力的关键因素。纳米级孔隙的存在增加了页岩的比表面积，从而增强了气体的吸附效果。研究表明，较小孔径的孔隙更有利于二氧化碳的吸附，这与二氧化碳分子直径较小的特性相符[7]。

气体分子特性：二氧化碳的高极性和较小的分子直径使其吸附热更高，从而增强了其吸附能力。相比之下，甲烷的分子为非极性分子，其与页岩表面的相互作用较弱，吸附能相对较小。分子模拟研究显示，二氧化碳在页岩表面的吸附优先性主要是由这些分子特性决定的[1]。

4. 研究方法 with 实验进展

4.1. 实验研究

实验研究是理解二氧化碳和甲烷竞争吸附行为的重要手段。常用的方法包括高压吸附实验、热重分析和微观孔隙结构表征等。高压吸附实验可通过测定等温吸附曲线来定量分析二氧化碳和甲烷的吸附容量和竞争吸附行为[4] [9]。热重分析能够在不同温度和压力条件下，测定气体在页岩表面的吸附量变化，为竞争吸附机理的研究提供实验依据[10]。

实验步骤

1. 样品准备:

从目标页岩气藏获取具有代表性的页岩样品。样品应经过清洗、烘干等预处理过程,以排除水分和其他杂质对吸附行为的干扰。

将样品研磨成粉末状,保证颗粒大小均匀,通常选择粒径为 0.1 mm 左右,以增加比表面积,从而更准确地模拟气体吸附情况。

2. 高压吸附实验:

实验设备:高压吸附仪和恒温恒压控制系统。系统内配有压力传感器和温度控制器,以精确调节实验条件。

气体种类与注入:准备高纯度的二氧化碳气体(99.99%)和甲烷气体(99.99%)。分别对两种气体进行单组分吸附实验,记录其等温吸附曲线。在完成单组分吸附实验后,进行 CO₂ 和 CH₄ 混合气体的竞争吸附实验,调整气体的比例(如 CO₂:CH₄ = 1:1, 2:1, 3:1),以研究不同组分下的吸附行为。

操作流程:

(1) 将预处理后的页岩样品放入吸附槽,关闭系统并抽真空,确保样品中的空气和水分被完全排除。
(2) 设置实验温度(如 30°C、60°C)和初始压力(1 MPa 至 10 MPa)范围,并开始注入气体。
(3) 在不同的压力条件下(1 MPa 至 20 MPa),通过逐步增压或减压,测定吸附等温线,记录各压力点下吸附的气体体积量。

(4) 重复实验,分别测量二氧化碳和甲烷在页岩样品中的吸附量以及二者的竞争吸附行为。

3. 热重分析(TGA):

实验设备:热重分析仪(TGA),用于测量页岩样品在不同温度和压力条件下的吸附量变化。

操作流程:

(1) 将样品放入 TGA 仪器中,逐步升高温度(如从 30°C 升至 200°C),同时控制压力恒定,记录样品重量变化。

(2) 对二氧化碳和甲烷分别进行吸附解吸实验,了解在不同温度下吸附量的变化,尤其是在高温条件下的吸附减少现象。

主控因素分析:

实验中的控制因素包括温度、压力、页岩的矿物组成和气体组分比例。温度对吸附行为有显著影响,气体分子动能随温度增加而增强,导致吸附能力减弱,因此需要设置不同温度条件以探究吸附量随温度变化的规律,尤其是在高温条件下,二氧化碳的解吸现象对甲烷驱替效果的影响。压力则决定了气体分子在页岩表面的分布,较高压力条件下,吸附位点容易被气体分子占据,进而增加吸附量。实验中应设置不同的压力范围,分析二氧化碳和甲烷在不同压力条件下的吸附能力以及二者的竞争吸附行为。

页岩的矿物组成对吸附性能有重要影响,有机质含量较高的页岩具有更强的吸附能力,尤其对二氧化碳的吸附更加有利。因此,实验结果应结合样品的矿物组成进行分析,以探讨不同矿物成分对吸附行为的影响。气体组分比例在竞争吸附研究中起关键作用,通过调整二氧化碳与甲烷的比例,能够研究在不同组分比例下二氧化碳的吸附优先性,并评估其驱替甲烷的能力。

4.2. 数值模拟

数值模拟方法,通过分子动力学模拟和蒙特卡罗模拟,可以深入研究二氧化碳和甲烷在页岩孔隙中的吸附行为。研究表明,二氧化碳相较于甲烷在有机质含量丰富的页岩中表现出更强的优先吸附能力^[11]。模拟结果表明,孔隙直径、表面化学性质等对二氧化碳的优先吸附具有重要影响^[1]。分子动力学模拟在

解析二氧化碳和甲烷分子在页岩孔隙中的动态行为方面, 提供了细节丰富的微观视角[7]。蒙特卡罗模拟结果显示, 二氧化碳在有机质丰富的页岩微孔中表现出优先吸附, 能够有效驱替甲烷[12]

1. 分子动力学模拟(MD): 分子动力学模拟是一种基于经典力学的计算方法[5]通过模拟分子系统随时间演化的过程, 分析气体分子在页岩孔隙中的动态行为。该方法可以提供气体分子与页岩表面之间的相互作用力、吸附能量分布以及吸附位点的变化等详细信息。Chen 等人(2021) [7]指出, 分子动力学模拟能够深入解析二氧化碳和甲烷分子在页岩孔隙中的优先吸附现象, 特别是在有机质丰富的纳米孔隙结构中, 二氧化碳表现出更强的吸附能力。

2. 蒙特卡罗模拟(MC): 蒙特卡罗模拟是一种随机抽样方法, 用于计算气体在多孔介质中的吸附等温线。该方法通过大量随机抽样, 获得分子在多种状态下的平均行为, 是研究气体吸附平衡态的有效工具。MC 模拟可以帮助揭示孔隙直径、孔隙形状、表面化学性质等对吸附行为的影响, 从而为优化页岩气藏的开发提供理论指导。Zhe Zhang 等人(2019) [11]的研究表明, 利用 MC 模拟可以预测不同孔隙直径下二氧化碳的吸附优先性, 特别是在狭窄孔隙条件下的竞争吸附优势。

5. 实际应用与挑战

5.1. CO₂ 增强气体采收与地质封存

“二氧化碳增强气体采收(CO₂-EGR)技术不仅适用于页岩气藏中的甲烷替代, 还在其他油藏, 如重油藏中, 展现出显著的增产效果。通过 CO₂ 的循环注入, 不仅提高了采收率, 还实现了 CO₂ 的有效地质封存, 帮助减少温室气体排放[13] [14]。然而, 实际应用中存在的一些问题, 仍需进一步的研究与技术改进[7]。

1. 二氧化碳的高压注入风险: 二氧化碳的注入过程通常需要在高压条件下进行, 以确保其能够有效渗透到页岩孔隙中并达到驱替甲烷的效果。高压注入过程可能会导致岩层的机械稳定性受到影响, 甚至可能引发微地震活动。此外, 高压二氧化碳的注入还可能增加井筒和地面设备的腐蚀风险, 需要采取适当的防护措施。

2. 页岩层的封存稳定性: 二氧化碳在页岩层中的长期封存稳定性是 CO₂-EGR 技术应用中的关键问题。页岩的复杂孔隙结构和矿物组成可能会影响二氧化碳的吸附和扩散行为, 从而影响其长期封存效果。Chen 等人[7]指出, 不同的页岩矿物质成分和孔隙结构特征会影响二氧化碳的封存稳定性, 例如在高黏土矿物含量的页岩中, 二氧化碳的封存稳定性较高, 而在高石英含量的页岩中, 封存效果可能较差。

5.2. 面临的挑战

尽管实验室研究表明二氧化碳驱替甲烷在页岩气藏中具有良好的应用前景, 但在实际应用中仍面临许多挑战。例如, 二氧化碳的注入与扩散效率以及复杂地质条件下的封存稳定性都是需要解决的关键问题。这些问题仍需要进一步研究与技术优化[4]。

首先, 二氧化碳的注入与扩散效率是一个重要的影响因素。在实际的页岩气藏中, 二氧化碳的注入和扩散效率直接决定了甲烷的采收率。例如, (1) 由于页岩的孔隙结构复杂且非均质性强, 二氧化碳的流动路径和扩散范围难以精确控制, 这可能导致其分布不均, 从而无法有效驱替甲烷。Cancino 等人[4]的研究表明, 不同的孔隙结构和矿物组成会导致二氧化碳和甲烷之间的竞争吸附行为出现显著差异, 进而影响驱替效果。因此, 如何提高二氧化碳的注入与扩散效率, 是 CO₂-EGR 技术在实际应用中的一个重要研究方向。此外, 复杂地质条件下的封存稳定性也是必须考虑的关键挑战。(2) 二氧化碳的地质封存过程受岩层的孔隙度、孔径分布、矿物组成以及温度和压力条件等因素的影响。在复杂地质条件下, 二氧化碳的封存稳定性难以预测。某些地层可能由于孔隙结构连通性较差而导致二氧化碳的长期滞留, 而另一些

地层则可能因为结构不稳定而引发二氧化碳泄漏。因此,针对不同地质条件,进一步研究和优化二氧化碳封存策略具有重要意义。

6. 未来展望

未来的研究可以朝以下几个方向进行:

1. 多组分气体吸附研究:进一步研究多组分气体系统中不同气体之间的竞争吸附行为。在实际气藏中,气体的组分并非仅限于二氧化碳和甲烷,还包含其他组分,研究其综合影响有助于更全面地理解吸附机制[2]。

2. 新型吸附模型的开发:开发能够更准确反映页岩复杂孔隙结构和表面化学特性的吸附模型。现有的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型在描述多组分吸附时仍存在一定局限性,需要新的模型来提高预测精度[7]。

3. 实验与模拟的结合:将实验结果与数值模拟相结合,以实现竞争吸附机理的更深层次理解。这种结合方式可以更好地校正和验证模拟结果,提高预测的可靠性[1]。

4. 现场应用技术的优化:针对二氧化碳增强气体采收技术中的具体问题,开展更加细致的现场实验与技术改进。包括优化注入方案、控制二氧化碳泄漏风险等[15]。

7. 结论

本研究通过实验研究和数值模拟系统地分析了页岩气藏中二氧化碳(CO₂)与甲烷(CH₄)的竞争吸附行为,深入探讨了二者的吸附机理及其影响因素。研究表明,二氧化碳相较于甲烷具有更强的吸附能力,特别是在富含有机质的页岩中,二氧化碳表现出明显的优先吸附现象。这一发现进一步支持了二氧化碳驱替甲烷以提高页岩气采收率的潜力。

本研究在实验设计和方法上与前人工作相比有所创新。首先,采用了高压吸附实验与热重分析(TGA)相结合的方法,更加全面地评估了在不同温度、压力条件下,CO₂和CH₄的竞争吸附行为,弥补了以往研究中对吸附动力学和热力学变化的关注不足。其次,通过分子动力学模拟和蒙特卡罗模拟,本研究进一步揭示了二氧化碳在页岩不同孔隙结构中的优先吸附现象,特别是在纳米孔隙中二氧化碳的驱替优势。相较于以往研究单纯依赖朗格缪尔模型的方式,本研究的模拟更加精细,能够更好地描述复杂孔隙环境下的吸附行为,从而提高了对实际气藏情况的预测精度。

在页岩气藏开发应用方面,本研究的结论具有重要启示。首先,实验验证了二氧化碳在页岩气藏中的优先吸附能力,这为CO₂驱替甲烷的增产技术(CO₂-EGR)提供了可靠的理论依据,特别是在富含有机质的页岩层中,这一技术有望大幅提高气体采收率。其次,CO₂的驱替过程不仅提升了天然气的采收率,还同时实现了二氧化碳的有效封存,有助于减少温室气体的排放,从而为页岩气的绿色开发提供了可能性。

尽管本研究取得了重要进展,但在实际应用中仍存在一些挑战需要进一步解决。例如,在实际页岩气藏中,气体的组分更加复杂,因此未来的研究应进一步拓展多组分气体体系的竞争吸附行为。此外,二氧化碳的注入和扩散效率也是影响气体采收率的关键因素之一,未来研究应优化现场注入技术,提高CO₂的扩散和驱替效率,减少CO₂泄漏的风险。最后,由于页岩气藏的地质条件复杂多变,未来应针对不同的地质结构和孔隙特征,结合更为精确的数值模拟进行深入分析,进一步优化CO₂的封存策略并确保其长期稳定性。

综上所述,本研究在实验设计、数值模拟和吸附机理分析方面均有创新,为二氧化碳驱替甲烷技术的实际应用提供了新的理论依据与实验数据支持,同时也指出了未来进一步研究的方向,以期推动该技

术在页岩气藏开发中的实际应用与优化。

参考文献

- [1] Zhou, W., Zhang, Z., Wang, H., *et al.* (2019) Molecular Investigation of CO₂/CH₄ Competitive Adsorption and Confinement in Realistic Shale Kerogen. *Nanomaterials*, **9**, 1646. <https://doi.org/10.3390/nano9121646>
- [2] Chareonsuppanimit, P., Mohammad, S.A., Robinson, R.L. and Gasem, K.A.M. (2012) High-Pressure Adsorption of Gases on Shales: Measurements and Modeling. *International Journal of Coal Geology*, **95**, 34-46. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.02.005>
- [3] Sun, H., Sun, W., Zhao, H., Sun, Y., Zhang, D., Qi, X., *et al.* (2016) Adsorption Properties of CH₄ and CO₂ in Quartz Nanopores Studied by Molecular Simulation. *RSC Advances*, **6**, 32770-32778. <https://doi.org/10.1039/c6ra05083b>
- [4] Cancino, L.R., Lei, Y. and Xue, Q. (2017) Adsorption of Gases in Shales: Thermodynamic Analysis and Competitive Behavior.
- [5] 李毅, 张可霓, 王笑雨. 页岩气开发中吸附-解吸过程的影响及 CO₂ 驱替页岩气的模拟研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2015, 51(4): 399-403.
- [6] Wang, H., Huang, J., Zhan, S., Zhang, M. and Cai, J. (2024) Study on CO₂ and CH₄ Competitive Adsorption in Shale Organic and Clay Porous Media from Molecular- to Pore-Scale Simulation. *SPE Journal*, **29**, 3265-3276. <https://doi.org/10.2118/219478-pa>
- [7] Chen, Z., Zhang, B., Tian, J. and Jiang, X. (2021) Insights into Competitive Adsorption of CO₂ and CH₄ in Shale Reservoirs from Molecular Simulation.
- [8] Qin, C., Jiang, Y., Zhou, J., Song, X., Liu, Z., Li, D., *et al.* (2021) Effect of Supercritical CO₂ Extraction on CO₂/CH₄ Competitive Adsorption in Yanchang Shale. *Chemical Engineering Journal*, **412**, Article ID: 128701. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128701>
- [9] 孙宝江, 张彦龙, 杜庆杰. CO₂ 在页岩中的吸附解吸性能评价[J]. 化工学报, 2015, 66(6): 2118-2122.
- [10] Cai, J., Yu, Q. and Hu, X. (2015) Thermogravimetric Analysis of Gas Adsorption in Shale: Effects of Temperature and Pressure.
- [11] Zhan, S., Zhang, M. and Cai, J. (2024) Competitive Adsorption Phenomenon in Shale Gas Displacement Processes. *SPE Journal*, **29**, 3265-3276.
- [12] Zhang, H., Diao, R., Mostofi, M. and Evans, B. (2019) Monte Carlo Simulation of the Adsorption and Displacement of CH₄ by CO₂ Injection in Shale Organic Carbon Slit Micropores for CO₂ Enhanced Shale Gas Recovery. *Energy & Fuels*, **34**, 150-163. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03349>
- [13] Ma, J., Wang, X., Gao, R., Zeng, F., Huang, C., Tontiwachwuthikul, P., *et al.* (2015) Enhanced Light Oil Recovery from Tight Formations through CO₂ Huff “n” Puff Processes. *Fuel*, **154**, 35-44. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.029>
- [14] Zhou, X., Yuan, Q., Peng, X., Zeng, F. and Zhang, L. (2018) A Critical Review of the CO₂ Huff “n” Puff Process for Enhanced Heavy Oil Recovery. *Fuel*, **215**, 813-824. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.092>
- [15] 陈敏, 张雷, 张砚. 注 CO₂ 提高页岩气采收率技术可行性分析[J]. 化学工程与装备, 2017, 46(4): 118-119.