

doi: 10.12029/gc20230813002

林进, 汪心雯, 王香增, 何庆成, 孟祥振, 吕敏, 王泉波, 杨利超. 2025. 矿物表面 CO_2 - CH_4 竞争吸附特征与扩散过程研究——以延安气田山西组 2 段为例[J]. 中国地质, 52(2): 704–713.

Lin Jin, Wang Xinwen, Wang Xiangzeng, He Qingcheng, Meng Xiangzhen, Lü Min, Wang Quanbo, Yang Lichao. 2025. Competitive adsorption characteristics and diffusion process of CO_2 - CH_4 on mineral surface: A case study of the 2nd section of Shanxi Formation in Yan'an Gas Field[J]. Geology in China, 52(2): 704–713(in Chinese with English abstract).

矿物表面 CO_2 - CH_4 竞争吸附特征与扩散过程研究 ——以延安气田山西组 2 段为例

林进¹, 汪心雯^{2,3}, 王香增¹, 何庆成^{2,3}, 孟祥振¹, 吕敏¹, 王泉波¹, 杨利超^{2,3}

(1. 陕西延长石油(集团)有限责任公司, 延长石油科研中心, 陕西 西安 710075; 2. 中国地质科学院, 北京 100037; 3. 自然资源部碳封存与地质储能工程技术创新中心, 北京 100037)

摘要:【研究目的】 CO_2 -EGR 技术能提高天然气采收率, 同时将 CO_2 永久封存于地下, 助力实现碳中和目标。 CO_2 - CH_4 在纳米孔隙中竞争吸附和扩散是增采和封存的关键机理。【研究方法】本文以鄂尔多斯盆地延安气田山 2 储层为靶区, 利用分子动力学(MD)和巨正则系统蒙特卡罗(GCMC)方法建立模型, 研究储层温压条件下 CO_2 - CH_4 混合气体在关键矿物(石英和伊利石)纳米基质孔隙中的竞争吸附规律, 分析 CO_2 自扩散系数与温压关系。【研究结果】(1)在等温(353.15 K)变压(5.9~17.7 MPa)和等压(11.8 MPa)变温(313.15~373.15 K)条件下, 石英和伊利石对 CO_2 吸附能力大于 CH_4 , CO_2 - CH_4 在石英孔隙中的竞争吸附选择性大于伊利石孔隙; (2)等温(353.15 K)变压(5.9~17.7 MPa)和等压(11.8 MPa)变温(313.15~373.15 K)条件下, CO_2 - CH_4 在石英和伊利石孔隙中的竞争吸附选择性分别随压力、温度的增加而降低; (3)低压(5.9 MPa)高温(373.15 K)条件下, CO_2 在 CO_2 - CH_4 -石英和 CO_2 - CH_4 -伊利石系统的流动和扩散效率更高。【结论】石英和伊利石对 CO_2 吸附量更高, 置换 CH_4 能力更高, CO_2 封存效果更好。

关键词: 碳中和; 碳埋藏; 致密砂岩; 纳米孔隙; 分子动力学; 竞争吸附; 环境地质调查工程; 延长油田

创 新 点: 阐明了纳米孔隙中 CO_2 - CH_4 的竞争吸附和扩散规律; 指出了延安气田山西组 2 段储层条件下 CO_2 自扩散特性。

中图分类号: TE377; X701 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2025)02-0704-10

Competitive adsorption characteristics and diffusion process of CO_2 - CH_4 on mineral surface: A case study of the 2nd section of Shanxi Formation in Yan'an Gas Field

LIN Jin¹, WANG Xinwen^{2,3}, WANG Xiangzeng¹, HE Qingcheng^{2,3}, MENG Xiangzhen¹, LÜ Min¹,
WANG Quanbo¹, YANG Lichao^{2,3}

收稿日期: 2023-08-13; 改回日期: 2024-01-30

基金项目: 延安气田 CO_2 驱气增产和地质封存的适宜性评价及注入方案研究(KT0722SFW0001)、中国地质调查局项目(DD20221819)、国家自然科学基金(U2244215)以及中央科研事业单位基本科研业务费项目(JKY202206)联合资助。

作者简介: 林进, 男, 1968 年生, 高级工程师, 主要从事油气勘探与开发技术研究工作; E-mail: linjinn@163.com。

通信作者: 王香增, 男, 1968 年生, 教授级高级工程师, 主要从事致密油气开采工程技术研究工作; E-mail: sxycpcwzx@126.com。

(1. *Shanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., LTD., Yanchang Petroleum Research Center, Xi'an 710075, Shaanxi, China*;
2. *Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*; 3. *Carbon Sequestration and Geological Energy Storage Engineering Innovation Center, Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China*)

Abstract: This paper is the result of environmental geological survey engineering.

[Objective] The CO_2 -Enhanced Gas Recovery (CO_2 -EGR) technology significantly augments natural gas extraction efficiency while concurrently facilitating the permanent subsurface sequestration of CO_2 . This dual benefit substantially aids in achieving carbon neutrality goals. The mechanisms pivotal to enhanced recovery and storage include the competitive adsorption and diffusion of CO_2 - CH_4 within nanopores. **[Methods]** This study focuses on the 2nd section of Shanxi formation in the Yan'an Gas Field located in the Ordos Basin. Using molecular dynamics (MD) and grand canonical Monte Carlo (GCMC) methods, a model was established to investigate the competitive adsorption behaviors of CO_2 - CH_4 mixed gases in the nanoporous matrices of key minerals, specifically quartz and illite, under reservoir-specific temperature and pressure conditions. Additionally, the study analyzes the correlation between the self-diffusion coefficient of CO_2 and the variabilities in temperature and pressure. **[Results]** The study yields several findings: (1) At an isothermal condition of 353.15 K and varying pressures from 5.9 to 17.7 MPa, both quartz and illite exhibit heightened adsorptive capacities for CO_2 in comparison to CH_4 . Furthermore, the competitive adsorption selectivity for CO_2 - CH_4 is found to be greater in quartz pores than in illite pores. (2) Under similar isothermal conditions and at a constant pressure of 11.8 MPa with temperatures ranging from 313.15 K to 373.15 K, the competitive adsorption selectivity for CO_2 - CH_4 in both quartz and illite pores is observed to diminish with increasing pressure and temperature. (3) Under conditions of low pressure (5.9 MPa) and high temperature (373.15 K), there is an enhancement in the mobility and diffusion efficiency of CO_2 within both CO_2 - CH_4 -quartz and CO_2 - CH_4 -illite systems. **[Conclusions]** Quartz and illite have higher CO_2 adsorption capacity, greater CH_4 displacement capacity, and better CO_2 storage effect.

Key words: carbon neutrality; carbon sequestration; tight sandstone; nanopores; molecular dynamics; competitive adsorption; environmental geological survey engineering; Yanchang oilfield

Highlights: The competitive adsorption and diffusion behavior of CO_2 - CH_4 in nanopores is clarified, and the self-diffusion characteristics of CO_2 under the reservoir conditions of the 2nd section of Shanxi Formation in the Yan'an Gas Field is identified.

About the first author: LIN Jin, male, born in 1968, senior engineer, mainly engaged in the research of oil and gas exploration and development technologies; E-mail: linjinn@163.com.

About the corresponding author: WANG Xiangzeng, male, born in 1968, professor level senior engineer, mainly engaged in the research of tight oil and gas extraction engineering technology; E-mail: sxycpcwxz@126.com.

Fund support: Supported by Suitability Evaluation and Injection Scheme Study for CO_2 Enhanced Gas Recovery and Geological Storage in the Yanchang Gas Field (No.KT0722SFW0001), the project of the China Geological Survey (No. DD20221819), National Natural Science Foundation (No.U2244215) and Central Scientific Research Institution Fundamental Research Funds Project (No.JKY202206).

1 引言

随着全球能源需求的不断增加,非常规油气资源的开发利用成为解决能源危机的有效途径(雷群等, 2008; 董大忠等, 2011)。其中致密砂岩储层油气资源量巨大, 预测到 2030 年致密砂岩气藏产量将会占据天然气总产量的一半(Watts, 1996)。在四川盆地、准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地、松辽盆地致密岩层中发现储量巨大的油气资源, 气藏储层通常

具有低孔隙度、特低渗透率、高吸附气含量、高地应力等特征, 开采困难(张新民等, 2008; 王香增, 2016; Shi et al., 2024)。二氧化碳提高天然气采收率技术(CO_2 -EGR)利用 CO_2 比 CH_4 密度大、吸附能力强的特性, 与吸附在岩层表面的 CH_4 分子发生置换, 将吸附态的 CH_4 分子变为游离态驱替出来, 从而提高天然气产量, 同时将 CO_2 封存于地下 (Oldenburg et al., 2001; Hamza et al., 2021a, b)。

致密砂岩岩性致密, 具有纳米级孔隙系统,

CO₂-CH₄ 在纳米孔隙中的赋存和运移主要机理是竞争吸附特征和扩散过程, 这些过程并不是单向和稳定的, 而是随着地层温度、压力、CO₂ 的注入比例、孔径尺寸等的改变而变化的(孙浩洋, 2014; Sun et al., 2016; 张明航等, 2016; 宋正平等, 2018; 孙莹, 2021)。其中压力和温度是影响气体竞争吸附和扩散的两个重要因素。当储层的压力、温度很大时, 实验室实施难度大, 利用分子模拟技术进行研究优势明显。众多学者利用分子模拟技术从微观尺度研究了不同温压条件下 CO₂-CH₄ 在矿物纳米孔隙中的竞争吸附和扩散特征。孙浩洋(2014)通过分子动力学和巨正则蒙特卡罗模拟方法, 研究了 CO₂ 与 CH₄ 气体在石英纳米孔隙中的吸附扩散性质, 结果表明, CO₂ 与 CH₄ 气体随孔径尺寸变化会在孔隙中呈现不同的吸附状态, 并且气体的自扩散性能随孔径尺寸的增大而增强; 张明航等(2016)研究了 CO₂-CH₄ 在伊利石孔隙结构中的吸附特征, 结果表明, 随着地层深度的增加 CH₄ 的吸附量先是逐渐增加, 然后趋于稳定, 同时随着 CO₂ 注入比例的增加, 其吸附量逐渐减小并趋于稳定; 在 3 MPa 时, CH₄ 在方解石纳米孔隙的吸附密度明显低于 CO₂ 的吸附密度, 且随压力的增加而逐渐增大, 当压力达到 20 MPa 时, 孔表面附近的 CH₄ 和 CO₂ 吸附层均达到饱和, 且吸附密度相近(Sun et al., 2016); 相同压力条件下, 高岭石对 CO₂ 分子的吸附量远远大于对 CH₄ 分子的吸附量, 293.15 K 时, 高岭石对 CO₂ 的吸附具有明显的竞争优势(宋正平等, 2018)。

石英和伊利石是砂岩基质的重要矿物组分。石英是致密砂岩气藏的主要无机矿物组分之一, 石英孔隙模型也常被用来模拟地层孔隙, 研究 CO₂-CH₄ 在石英纳米孔隙中微观状态意义重大。伊利石晶粒细小比表面积大, 对天然气具有较强的吸附能力, 是致密油气储层最常见黏土矿物之一, 对油气存储具有重要作用。气藏储层温压条件下, CO₂-CH₄ 在石英和伊利石纳米孔隙中竞争吸附和扩散机理需要进一步研究, 为 CO₂-EGR 试验参数设置提供参考。

在此背景下, 本研究以延安气田致密砂岩山西组 2 段(以下简称: 山 2)储层为靶区(石英平均含量 63.6%, 伊利石是主要胶结物之一), 采用分子动力学和巨正则系统蒙特卡罗方法建立模型, 研究储层

温压条件下, CO₂-CH₄ 在关键矿物(石英和伊利石)孔隙结构中竞争吸附选择性能和扩散规律, 分析 CO₂ 的自扩散系数与温压关系, 为 CO₂ 驱气提高致密砂岩气藏采收率设计提供理论依据。

2 研究对象和方法

2.1 靶区特征

本研究区位于延安气田, 处于鄂尔多斯盆地伊陕斜坡南部, 整体为低产、低丰度的低渗致密砂岩气藏。主力气藏位于山 2 段储集岩, 以石英砂岩为主, 其次为岩屑石英砂岩和岩屑砂岩。相比鄂尔多斯盆地北部的气田, 延安气田的储层更加致密, 物性更差(王香增等, 2018), 但局部发育有物性相对较好的有利储层(琚惠姣等, 2011)。延安气田山西组储层砂岩以岩屑砂岩和岩屑质石英砂岩为主, 石英平均含量 63.6%(杨虎和王建民, 2015)。山西组砂岩具有石英含量高、较高黏土质充填胶结特点。伊利石是山 2 储层有利储层中主要胶结物之一, 同碳酸盐、高岭石等造成了约 13.9% 的孔隙度损失(琚惠姣等, 2011)。

2.2 纳米孔隙结构

2.2.1 石英模型

石英结构(Q³ 表面环境结构)及其力场采用二氧化硅纳米结构(Emami et al., 2014), 其表面的硅烷醇基(Si-O-H)密度为 4.7 nm⁻²。采用可视化分子动力学方法(VMD)(Humphrey et al., 1996)构建初始石英结构如图 1 所示。其上下两层为石英结构, 纳米管管径根据储层孔隙特征设定, 层间宽度为 5 nm, 长宽高分别为 10.01 nm, 3.484 nm 和 10.19 nm。

2.2.2 伊利石模型

伊利石的分子结构采用 Hao et al.(2018)建立的伊利石微米孔隙结构, 应用 VMD 软件构建, 其分子结构为 K_{x+1}[Si_(8-x)Al_x](Al_(4-x)Mg_x)O₂₀(OH)₄ (x=1)。本研究构建的伊利石纳米孔隙模型如图 2 所示, 纳米管管径根据储层孔隙特征设定, 其层间宽度为 5 nm, 长宽高分别为 7.78 nm, 3.582 nm 和 6.986 nm。

2.3 分子动力学力场

模拟中分子间作用力表示为:

$$U = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

式中, U 为分子间作用力, 等号右侧第一项为兰

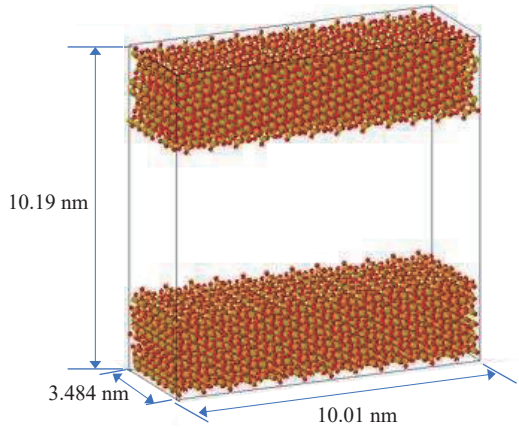


图 1 石英结构模型
Fig.1 Quartz structure model

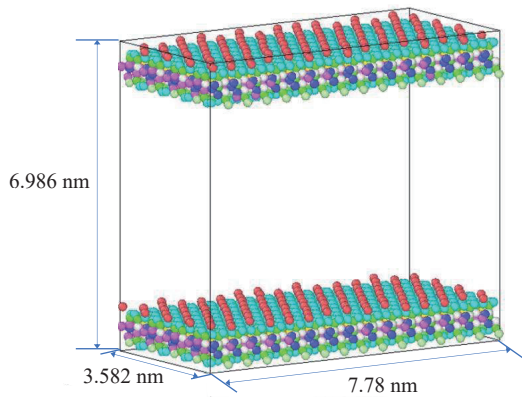


图 2 伊利石结构模型
Fig.2 Illite structure model

纳-琼斯势公式, 后者为库仑力; ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 为兰纳-琼斯势的能量和距离参数; r_{ij} 为 i 原子和 j 原子的距离; q 为部分电荷; ϵ_0 为真空介电常量。

分子内相互作用力表示为:

$$U_{\text{bond}} = k_{\text{bond}}(r - r_0)^2 \quad (2)$$

$$U_{\text{angle}} = k_{\text{angle}}(\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

式中, U_{bond} 为原子键, U_{angle} 为键角, k_{bond} 为原子键能量参数, r 为实际键长, r_0 为平衡态下键长, k_{angle} 为键角参数, θ 为实际键角, θ_0 为平衡态下键角。关于石英的模拟参数如表 1 所示 (Emami et al., 2014), 伊利石的模拟采用 CLAYFF 力场 (Cygan et al., 2004) (使用 atom 代码生成 (Holmboe, 2019))。其中 EPM2 模型用于模拟刚性 CO₂ 分子 (Harris and Yung, 1995), CH₄ 由 TraPPE-UA 联合原子力场模拟 (Potoff and Siepmann, 2001)。

表 1 不同压力下 CO₂-CH₄ 等摩尔化学势及计算压力和摩尔比 ($T = 353.15 \text{ K}$)

Table 1 Equimolar chemical potential, calculated pressure, and molar ratio of CO₂-CH₄ at different pressures ($T = 353.15 \text{ K}$)

目标压力/ MPa	CO ₂ 化学势/ (Kcal/mol)	CH ₄ 化学势/ (Kcal/mol)	计算混合气体 压力/MPa	CO ₂ -CH ₄ 摩尔比
5.90	-9.4468	-8.2991	5.93	1.01
9.44	-9.1792	-8.0029	9.27	1.01
11.80	-9.0491	-7.8357	11.82	1.00
14.16	-8.9538	-7.716	14.13	1.02
17.70	-8.8396	-7.5482	18.07	1.01

3 模型与计算

3.1 CO₂-CH₄-石英纳米孔隙竞争吸附

本研究模拟均采用 LAMMPS 软件计算 (Plimpton, 1995)。采用分子动力学 (MD) 和巨正则系统蒙特卡罗 (GCMC) 方法。模拟采用周期性边界条件, 初始条件为图 1 的石英结构, 以及在层间添加等距离的 600 个 CO₂ 分子, 并先进行体系能量最小化来优化分子键的结构。模拟中固定上下层距离边界 1 nm 的石英分子, 其余分子均可自由运动。CO₂ 和 CH₄ 在等压变温和等温变压条件下的等摩尔化学势一开始由彭-罗宾逊 (Peng-Robinson) 状态方程计算, 并在 10 nm×10 nm×10 nm 的空间模拟加以调整。其结果和化学势能在表 1 和表 2 列出。在 GCMC-MD 计算过程中, 每 100 步 MD 计算伴随着 100 次 GCMC 计算 (混合气体的情况下即 CO₂ 和 CH₄ 各 100 次), 其插入和删除的概率相等。GCMC 计算空间为层间的孔隙。GCMC 不参与分子/原子的移动和旋转计算, MD 用于计算分子的运动。其 MD 的步长为 1 fs, 并使用 Langevin thermostat 来控制系统的温度。CO₂-CH₄ 在石英纳米孔隙的竞争吸附的模拟时长为 1 ns, 并用后 0.5 ns 的数据计算结果。其竞争吸附选择性由以下公式计算:

$$S = \frac{x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CH}_4}}{y_{\text{CO}_2}/y_{\text{CH}_4}} \quad (4)$$

式中, S 为气体竞争吸附选择性; x 为气体分子吸附态的摩尔量; y 为气体分子游离态的摩尔量。

3.2 CO₂-CH₄-伊利石纳米孔隙竞争吸附

伊利石纳米孔隙中的竞争吸附模拟同样采用周期性边界条件, 初始条件为图 2 的伊利石结构并用 NVT 系综驰豫, 之后在层间添加等距离的 128

表 2 不同温度下 CO₂-CH₄ 等摩尔化学势及计算压力和摩尔比 (压力 $P=11.8$ MPa)

Table 2 Equimolar chemical potential, calculated pressure, and molar ratio of CO₂-CH₄ at different temperatures (pressure $P=11.8$ MPa)

温度/ K	CO ₂ 化学势/ (Kcal/mol)	CH ₄ 化学势/ (Kcal/mol)	计算混合气体 压力/MPa	CO ₂ -CH ₄ 摩尔比
313.15	-6.7985	-7.9549	11.54	1.01
333.15	-7.3047	-8.4817	11.93	1.00
353.15	-9.0491	-7.8357	11.82	1.00
363.15	-8.0965	-9.3324	11.85	0.99
373.15	-8.3638	-9.6213	11.84	0.99

个 CO₂ 分子。同样采用 GCMC-MD 方法, 伊利石结构为刚性, 但 K⁺和羟基的 H⁺可以运动。在 MD 计算中, Nose-Hoover thermostat 用于控制系统温度。CO₂-CH₄ 在伊利石纳米孔隙的竞争吸附的模拟时长为 1 ns, 并用后 0.5 ns 的数据计算结果。

3.3 CO₂ 的自扩散系数

在 CGMD-MD 模拟完成后, 运行 2 ns 的 NVT 系综 MD 模拟, 其后 1 ns 用于计算 CO₂ 在 CH₄ 的自扩散系数。其自扩散系数由以下公式计算:

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \text{MSD} \quad (5)$$

式中, D 为 CO₂ 在 CH₄ 中的自扩散系数; MSD 为 CO₂ 分子的均方位移; d 为维数(本研究采用 $d=3$)。

4 结果与讨论

4.1 CO₂-CH₄-石英纳米孔隙竞争吸附机理

由 CO₂-CH₄ 在石英纳米孔隙中吸附的模拟图(图 3)可知, CO₂ 更倾向于吸附在石英的表面, 这是

由于 CO₂ 的氧原子可以和石英表面硅烷醇基形成氢键(Le et al., 2015)。

图 4 为不同目标压力 P_t 下 CO₂ 和 CH₄ 的密度分布图, 其中目标压力的具体设置值如表 3 所示, 由于石英边界对气体的影响, 实际上计算的混合气体在孔隙中的压力(孔隙中间的压力, 即图 4 红色虚线里的部分)大于目标压力。图 4 结果显示, 压力越大, CO₂ 和 CH₄ 吸附层宽度越大, CH₄ 吸附层的峰值密度越大, 但 CO₂ 吸附层的峰值密度几乎不变。表明随压力升高石英对 CO₂ 分子和 CH₄ 分子的吸附量增加。这一结果与吕方涛等(2023)的研究一致, 即其研究设置温度梯度(5 MPa、10 MPa、20 MPa、30 MPa)发现石英纳米孔隙中的 CH₄ 吸附气

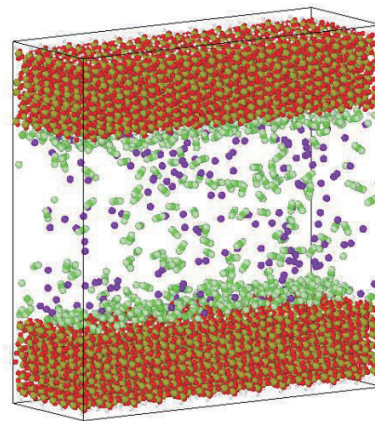


图 3 CO₂-CH₄ 在石英纳米孔隙的竞争吸附模拟图(绿色为 CO₂ 分子, 紫色为 CH₄ 分子, 采用联合原子力场)

Fig.3 Simulation of competitive adsorption of CO₂-CH₄ in quartz nanopores (green is CO₂ molecule, purple is CH₄ molecule)

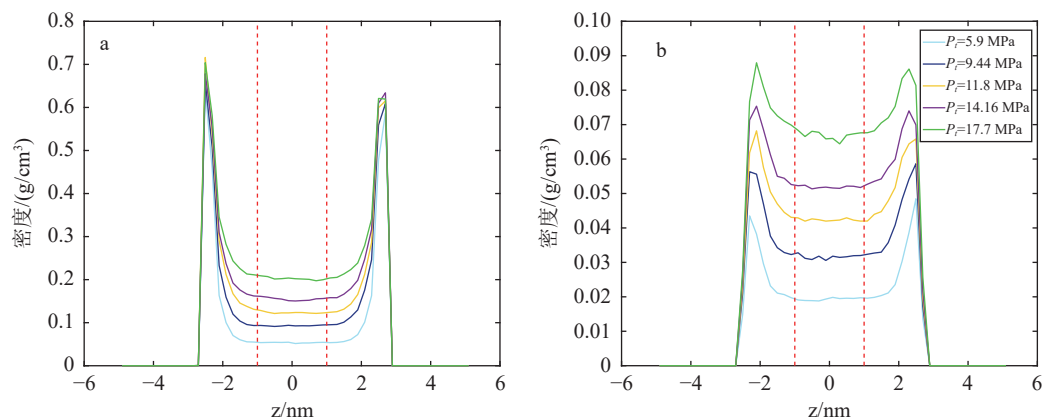


图 4 不同目标压力 P_t 下的 CO₂(a)和 CH₄(b)在石英孔隙中的密度分布(红色虚线为 ± 1 nm)

Fig.4 Density distribution of CO₂ (a) and CH₄ (b) in quartz pores under different target pressures P_t (red dashed line is ± 1 nm)

表 3 不同目标压力下混合气体压力在无孔隙 (仅 CO₂ 和 CH₄) 和孔隙中的对比

Table 3 Comparison of mixed gas pressures in no pores (only CO ₂ and CH ₄) and pores under different target pressures			
目标压力/ MPa	混合气体压力- 无孔隙/MPa	混合气体压力- 石英孔隙/MPa	混合气体压力- 伊利石孔隙/MPa
5.90	5.93	7.22	7.78
9.44	9.27	11.88	9.48
11.80	11.82	15.06	14.68
14.16	14.13	18.39	16.61
17.70	18.07	23.86	21.78

和自由气密度随气体压力升高而逐渐增大。

为保持计算竞争吸附选择性的一致性, 设置图 4 红色虚线里的部分表示气体的游离态, 而红色虚线外到固体边界的地方为气体吸附态。最终吸附选择性和压力(采用孔隙间计算的压力的关系如图 5 所示。CO₂-CH₄ 在石英表面的吸附选择性随着压力的增加而减小, 主要是因为高压条件下, CH₄ 的吸附层峰值密度上升, 而 CO₂ 的吸附层峰值密度基本不受压力影响所致。在研究的压力范围内, CO₂-CH₄ 竞争吸附选择性始终大于 1, 说明石英对 CO₂ 的吸附能力更强。压力最小时, 石英对 CO₂ 和 CH₄ 的吸附选择差别最大。由此可见, 注入 CO₂ 可以置换吸附在石英表面的 CH₄, 当目标压力为 5.9 MPa 时, CO₂ 竞争吸附优势最明显。

不同温度下 CO₂-CH₄ 在石英孔隙中密度分布如图 6 所示。游离态的密度和吸附态的密度都随着温度的增加而降低, 该现象在低温情况下比较显著。其孔隙中的压力也比目标压力要大, 在 15~16 MPa 间浮动(表 4)。吸附峰值随着温度的增加而降

低, 即随温度升高石英对 CO₂ 和 CH₄ 分子的吸附量均降低, 原因是分子热运动变大。

CO₂-CH₄ 在石英孔隙中竞争吸附选择性和温度的关系(图 7)显示, CO₂-CH₄ 竞争吸附选择性在 313.15~373.15 K 呈下降趋势, 可能由于在此温度和压力条件下, 随温度的升高, 石英对 CO₂ 分子吸附能力的下降速率大于 CH₄。由图 7 可知, CO₂-CH₄ 竞争吸附选择性均大于 1.8, 说明石英对 CO₂ 的吸附能力强于 CH₄; 温度为 313.15 K 时, CO₂ 竞争吸附优势最明显。

4.2 CO₂-CH₄-伊利石纳米孔隙竞争吸附机理

图 8 为 CO₂-CH₄ 在伊利石孔隙中吸附的模拟图, 其中绿色气体分子是 CO₂, 紫色分子是 CH₄。伊

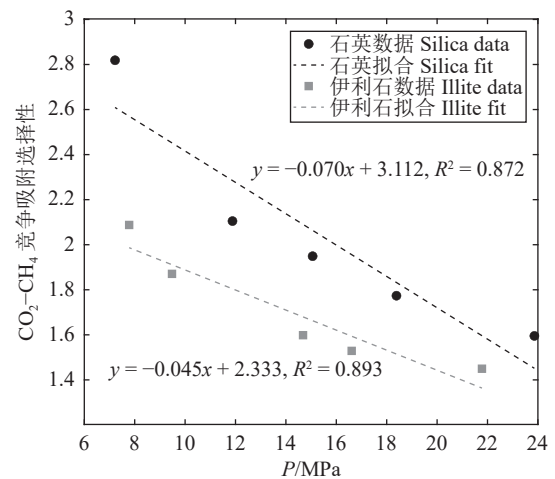


图 5 CO₂-CH₄ 在石英和伊利石表面的吸附选择性与压力关系

Fig.5 Relationship between adsorption selectivity and pressure of CO₂-CH₄ on quartz and illite surface

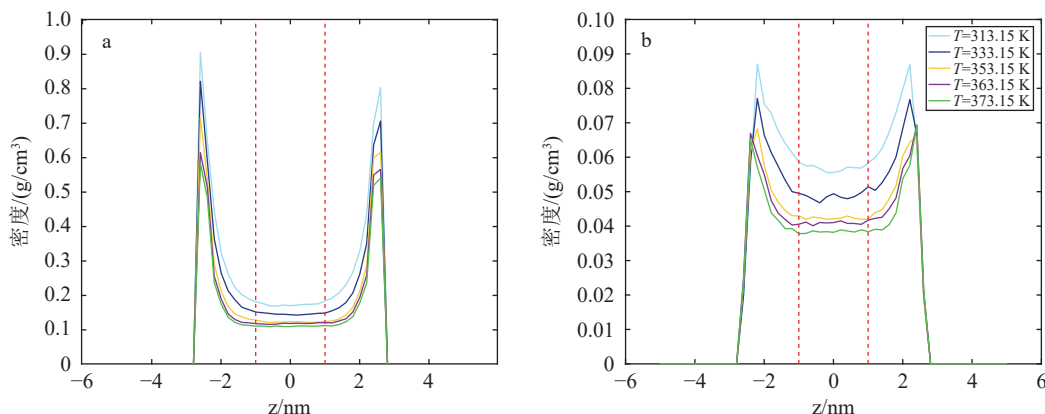


图 6 不同温度下 CO₂ (a) 和 CH₄ (b) 在石英表面的密度分布(红色虚线为±1 nm)

Fig.6 Density distribution of CO₂ (a) and CH₄ (b) on quartz surface at different temperatures (red dashed line is ±1 nm)

表 4 不同温度下混合气体压力在无孔隙（仅 CO₂ 和 CH₄）和孔隙中的对比（目标压力为 11.8 MPa）

Table 4 Comparison of mixed gas pressure in no pores (only CO₂ and CO₂) and pores at different temperatures (target pressure is 11.8 MPa)

温度/ K	混合气体压力- 无孔隙/MPa	混合气体压力- 石英孔隙/MPa	混合气体压力- 伊利石孔隙/MPa
313.15	11.54	16.04	15.72
333.15	11.93	15.68	15.24
353.15	11.82	15.11	14.78
363.15	11.85	15.69	15.17
373.15	11.84	15.00	13.62

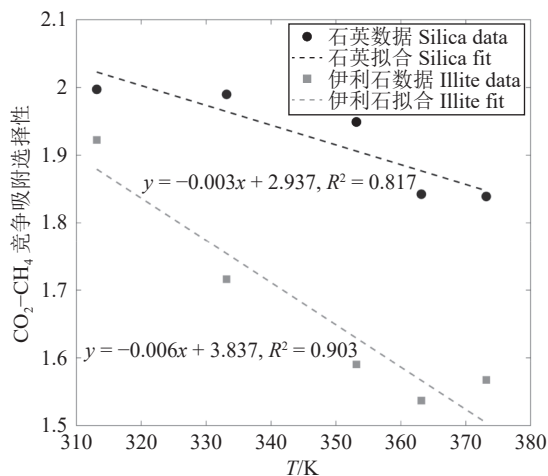


图 7 CO₂-CH₄ 在石英和伊利石表面的吸附选择性与温度的关系图

Fig.7 Relation between adsorption selectivity and temperature of CO₂-CH₄ on quartz and illite surface

利石表面上红色原子为 K⁺离子。虽然 K⁺离子可以移动,但在强作用力下,几乎固定在表面的吸附位点上。图 9 为不同目标压力下 CO₂ 和 CH₄ 密度分布图。该密度分布图不对称是因为伊利石的下层

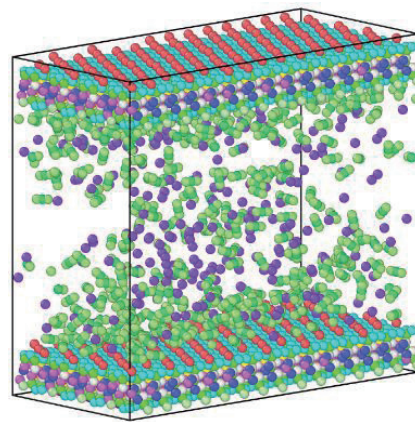


图 8 CO₂-CH₄ 在伊利石孔隙的竞争吸附模拟(绿色为 CO₂ 分子,紫色为 CH₄ 分子,目标压力为 11.8 MPa,温度为 353.15 K)

Fig.8 Simulation of competitive adsorption of CO₂-CH₄ in illite pores (green is CO₂ molecule, purple is CH₄ molecule, target pressure 11.8 MPa, temperature 353.15 K)

表面有 K⁺离子,而上层表面没有。CH₄ 吸附层密度有两个峰值,且压力较大的情况下比较明显。CO₂ 吸附层密度只有一个峰值比较明显,但可以看出在压力较大的情况下(如目标压力大于或等于 9.44 MPa),在伊利石表面也有第二吸附层。从图 9a 可以看出,没有 K⁺离子的伊利石表面对 CO₂ 的吸附要更强。该现象在 CH₄ 在伊利石中吸附模拟中可以观察到,可能和 K⁺离子占据了最优先的吸附点位有关(Hao et al., 2018)。由于 CO₂ 更靠近伊利石表面,也使得较多的 CH₄ 分子留在第二吸附层。

图 9 的结果显示,当压力越大, CO₂ 和 CH₄ 吸附层宽度会逐渐增大,且 CH₄ 吸附层的峰值密度变

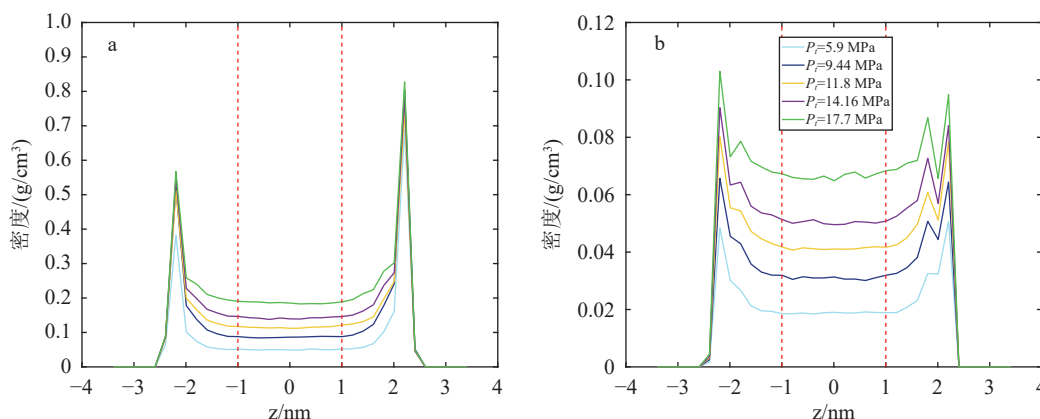


图 9 不同目标压力 P_t 下 CO₂(a) 和 CH₄ (b) 在伊利石表面的密度分布(红色虚线为 ± 1 nm)

Fig.9 Density distribution of CO₂ (a) and CH₄ (b) on illite surface under different target pressures P_t (red dashed line is ± 1 nm)

大。从目标压力为 5.9 MPa 到 9.44 MPa, CO_2 吸附密度峰值增大比较明显, 但当目标压力继续增大时, CO_2 吸附峰值密度的提升比较不明显。随压力升高石英对 CO_2 的吸附量先稍大幅度增加, 9.44 MPa 后增幅较不明显, 对 CH_4 分子的吸附量增加较均匀增大。

CO_2 - CH_4 竞争吸附选择性和压力(孔隙间压力)关系如图 5 所示, 在研究压力范围内, 吸附选择性随着压力的上升而减小(图 5)。原因与在石英表面的变化相同, 随着压力增大, CH_4 吸附层峰值密度变化(增大)较大, CO_2 的吸附层峰值变化较小。 CO_2 - CH_4 在伊利石孔隙中竞争吸附选择性始终大于 1。注入 CO_2 可以将吸附在伊利石表面的 CH_4 置换下来, 有利于提高 CH_4 在气藏中的开采率。可见, 注入 CO_2 可以置换吸附在伊利石表面的 CH_4 , 当目标压力为 5.9 MPa 时, CO_2 竞争吸附优势最明显。

CO_2 - CH_4 在伊利石孔隙的竞争选择性比在石英孔隙要小, 在研究压力范围内, CO_2 - CH_4 在伊利石孔隙的竞争选择性为 1.45~2.09, 而在石英孔隙中的竞争选择性为 1.60~2.82(图 5), 随着压力增大两者间差异减小。原因可能是 CO_2 - CH_4 在伊利石表面中有两层吸附层, 且 CH_4 第二吸附层有着较高的密度峰值, CO_2 - CH_4 在伊利石孔隙的竞争选择性与压力的线性拟合函数系数绝对值比石英小($0.045 < 0.070$), 竞争吸附稳定性更高。

在不同温度下, CO_2 - CH_4 在伊利石中的密度分布如图 10 所示。由于气体的密度会随着温度的提

高而降低, 游离态的密度和吸附态的密度也都随着温度的提高而降低, 该现象在低温情况下比较显著。表明随温度升高伊利石对 CO_2 和 CH_4 分子吸附量降低, 这一结论与前人研究一致(孙仁远等, 2015)。

CO_2 - CH_4 在伊利石孔隙中竞争吸附选择性和温度的关系结果(图 7)显示, CO_2 - CH_4 竞争吸附选择性整体呈下降趋势, 除了最后在 363.15 K 到 373.15 K 有小幅上升。在研究温度范围内, CO_2 - CH_4 竞争吸附选择性均大于 1.5, 说明 CO_2 对伊利石表面吸附能力比 CH_4 强。

总体上, 在研究压力和温度范围内 CO_2 - CH_4 在伊利石孔隙中的竞争吸附选择性小于在石英孔隙中的竞争吸附选择性, CO_2 - CH_4 在石英和伊利石纳米孔隙中, 温度为 313.15 K 时, CO_2 竞争吸附优势最明显。另外, 本研究中低压(5.9 MPa)低温(313.15 K)条件, CO_2 的竞争吸附优势更明显, 石英和伊利石对 CO_2 和 CH_4 的吸附量最高, CO_2 封存效果最好。

4.3 CO_2 自扩散系数

在不同压力和温度下, CO_2 在 CO_2 - CH_4 -石英系统和 CO_2 - CH_4 -伊利石系统的自扩散系数 D_s 如图 11 所示。因为受到不同固体分子表面和气体分子的相互作用的影响(CO_2 - CH_4 竞争吸附选择性在石英孔隙要比伊利石孔隙大), CO_2 在伊利石孔隙中的自扩散系数相对比在石英孔隙中较大, 但其变化趋势几乎一样。 CO_2 的自扩散系数随着压力的增大而变小, 这是由于更多的 CO_2 和 CH_4 分子吸附在孔隙中导致的(气体密度增大), 该结果与景莎莎

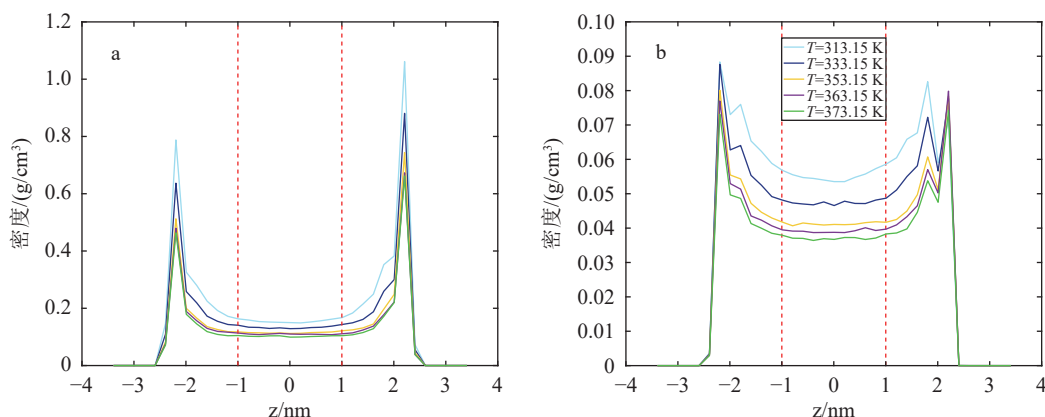


图 10 在不同温度下的 CO_2 (a) 和 CH_4 (b) 在伊利石表面的密度分布(红色虚线为 ± 1 nm)

Fig.10 Density distribution of CO_2 (a) and CH_4 (b) on illite surface at different temperatures (red dashed line is ± 1 nm)

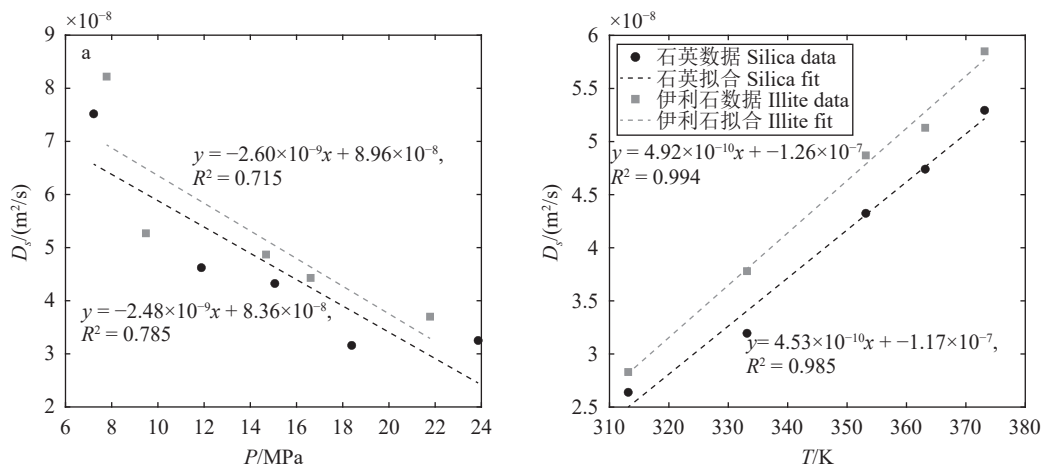


图 11 CO_2 在 CO_2 - CH_4 -石英系统和 CO_2 - CH_4 -伊利石系统中的自扩散系数与压力 (a) 和温度 (b) 的关系
Fig.11 Relationship of self-diffusion coefficient of CO_2 with pressure (a) and temperature (b) in CO_2 - CH_4 -quartz system and CO_2 - CH_4 -illite system

(2015) 分子模拟结果一致。在压力小于 10 MPa 的情况下, CO_2 的自扩散系数随压力上升而下降得较快, 可能是由于其 CO_2 在高温情况下而从气态变化到超临界流体而导致的。 CO_2 和 CH_4 的自扩散系数随着温度增大而变大。这是由于 CO_2 和 CH_4 密度随着温度增大而变小, 周围的气体分子对分子的阻力变小。上文提到, 低压 (5.9 MPa) 低温 (313.15 K) 条件, CO_2 封存效果最好, 但是从增加采收率的角度, 低温不利于分子流动和扩散, 需要更多的证据来判断增采效果。

5 结 论

本文采用分子动力学和巨正则系统蒙特卡洛方法, 分析不同压力和温度下, CO_2 - CH_4 在石英和伊利石孔隙的竞争吸附选择性, 以及 CO_2 在 CO_2 - CH_4 -石英系统和 CO_2 - CH_4 -伊利石系统的自扩散系数。研究结果如下:

(1) 石英和伊利石对 CO_2 吸附能力大于 CH_4 , 且在储层温压条件下 CO_2 - CH_4 在石英孔隙中的竞争吸附选择性大于伊利石孔隙。向以这两种矿物为主的近枯竭气藏中注入 CO_2 , 可有效置换 CH_4 气体提高气藏采收率。

(2) 等温 (353.15 K)、变压 (5.9~17.7 MPa) 和等压 (11.8 MPa)、变温 (313.15~373.15 K) 条件下, CO_2 - CH_4 在石英和伊利石孔隙中的竞争吸附选择性分别随压力、温度的增加而降低。低压 (5.9

MPa) 低温 (313.15 K) 条件, CO_2 的竞争吸附优势更明显, 石英和伊利石对 CO_2 吸附量最高, 置换 CH_4 能力最高, CO_2 封存效果最好。

(3) CO_2 的自扩散系数与压力呈反比, 与温度呈正比, 因此低压 (5.9 MPa) 高温 (373.15 K) 条件下, CO_2 流动和扩散效率更高, 与被置换成为游离态后的 CH_4 更易混合, 不利于驱替。因此保持低压低温注入 CO_2 , 有利于提高置换效果, 减小驱替中的混溶影响。

References

- Cygan R T, Liang J J, Kalinichev A G. 2004. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 108(4): 1255-1266.
- Dong Dazhong, Zou Caineng, Li Jianzhong, Wang Shejiao, Li Xinjing, Wang Yuman, Li Denghua, Huang Jinliang. 2011. Shale gas resource potential and exploration and development prospect[J]. Geological Bulletin of China, 31(2): 324-336 (in Chinese with English abstract).
- Emami F S, Puddu V, Berry R J, Varshney V, Patwardhan S V, Perry C C, Heinz H. 2014. Force field and a surface model database for silica to simulate interfacial properties in atomic resolution[J]. Chemistry of Materials, 26(8): 2647-2658.
- Hamza A, Hussein I A, Al-Marri M J, Mahmoud M, Aparicio S. 2021b. CO_2 enhanced gas recovery and sequestration in depleted gas reservoirs: A review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 196: 107685.
- Hamza A, Hussein I A, Al-Marri M J, Mahmoud M, Shawabkeh R. 2021a. Impact of clays on CO_2 adsorption and enhanced gas recovery in sandstone reservoirs[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 106: 103286.
- Hao Y, Yuan L, Li P, Zhao W, Li D, Lu D. 2018. Molecular

- simulations of methane adsorption behavior in illite nanopores considering basal and edge surfaces[J]. *Energy & Fuels*, 32: 4783–96.
- Harris J G, Yung K H. 1995. Carbon dioxide's liquid–vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(31): 12021–12024.
- Holmboe M. 2019. Atom: A MATLAB package for manipulation of molecular systems[J]. *Clays and Clay minerals*, 67: 419–426.
- Humphrey W, Dalke A, Schulten K. 1996. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 14: 33–38.
- Jing Shasha. 2015. Molecular Simulation of CO_2/CH_4 Mass Transfer Process in Sandstone Micropores[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 1–55 (in Chinese with English abstract).
- Ju Huijiao, Sun Wei, Yang Xipu, Han Zongyuan. 2011. Reservoir characteristics and main controlling factors of Shan-2 member, Yan'an Area, Ordos Basin[J]. *Fault-block Oil and Gas Field*, 18(2): 142–145, 157 (in Chinese with English abstract).
- Le T, Striolo A, Cole D R. 2015. CO_2 - C_4H_{10} mixtures simulated in silica slit pores: Relation between structure and dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119: 15274–15284.
- Lei Qun, Wang Hongyan, Zhao Qun, Liu Dexun. 2008. Current situation and suggestions on exploration and development of unconventional oil and gas resources at home and abroad[J]. *Natural Gas Industry*, 28(12): 7–10 (in Chinese with English abstract).
- Lü Fangtao, Ning Zhengfu, Mu Zhongqi, Jia Zejiang, Liu Bei. 2023. Molecular simulation of methane flow in rough quartz nanopores[J]. *Journal of Northeast Petroleum University*, 47(5): 82–91 (in Chinese with English abstract).
- Oldenburg C M, Pruess K, Benson S M. 2001. Process modeling of CO_2 Injection into natural gas reservoirs for carbon sequestration and enhanced gas recovery[J]. *Energy & Fuels*, 15: 293–298.
- Plimpton S. 1995. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 117: 1–19.
- Potoff J J, Siepmann J I. 2001. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen[J]. *AIChE Journal*, 47: 1676–1682.
- Shi L Z, Wang Z Z, Xing Z T, Meng S, Guo S, Wu S M, Luo L Y. 2024. Geological characteristics of unconventional tight oil reservoir: A case study of Upper Cretaceous Qingshankou Formation, northern Songliao Basin, NE China[J]. *China Geology*, 7(1): 51–62.
- Song Zhengping, Zhang Bin, Kang Tianhe. 2018. Molecular simulation of competitive adsorption of CO_2/CH_4 in kaolinite based on adsorption site theory[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(4): 724–730 (in Chinese with English abstract).
- Sun H Y, Zhao H, Qi N, Qi X Q, Zhang K, Sun W C, Li Y. 2016. Mechanistic insight into the displacement of CH_4 by CO_2 in calcite slit–nanopores: the effect of competitive adsorption[J]. *RSC Advances*, 6: 104456–104462.
- Sun Haoyang. 2014. Study on Micro-mechanism of Carbon Dioxide Enhanced Shale Recovery[D]. Jinan: Shandong University, 1–103 (in Chinese with English abstract).
- Sun Renyuan, Zhang Yanfei, Fan Kunkun, Shi Yonghong, Yang Shikai. 2015. Molecular simulations of adsorption characteristics of clay minerals in shale[J]. *CIESC Journal*, 66(6): 2118–2122 (in Chinese with English abstract).
- Sun Ying. 2021. Mechanism of CO_2 Enhanced Oil Recovery in Shale Gas Reservoirs Based on Competitive Adsorption[D]. Dongying: China University of Petroleum (East China), 1–116 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiangzeng. 2016. Progress of unconventional gas exploration and development in Yanchang Petroleum Group[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 37(1): 137–144 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiangzeng, Qiao Xiangyang, Mi Naizhe, Wang Ruogu. 2018. Beneficial development supporting technology of low permeability tight sandstone gas reservoir in Yan'an Gas field[J]. *Natural Gas Industry*, 38(11): 43–51 (in Chinese with English abstract).
- Watts R. 1996. Objectives of the U. S. DOE's research[J]. *The Leading Edge*, 15: 906.
- Yang Hu, Wang Jianmin. 2015. Study on tight sandstone reservoir and micro-pore throat characteristics of Shanxi Formation in Yanchang gas field[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 35(6): 755–762 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Minghang, Guo Ping, Jiang Wei, Chen Hong. 2016. Study on adsorption characteristics of CO_2/CH_4 in illite[J]. *World Science and Technology Research and Development*, 38(5): 950–954 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xinmin, Zheng Hongqing, Li Gangyao. 2008. Research on fracturing technology of low permeability tight sandstone gas reservoir in Junggar Basin[J]. *Xinjiang Oil and Gas*, 4(S1): 69–72 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 董大忠, 邹才能, 李建忠, 王社教, 李新景, 王玉满, 李登华, 黄金亮. 2011. 页岩气资源潜力与勘探开发前景[J]. *地质通报*, 31(2): 324–336.
- 景莎莎. 2015. 砂岩微孔隙中 CO_2/CH_4 传质过程的分子模拟研究[D]. 成都: 西南石油大学, 1–55.
- 据惠蛟, 孙卫, 杨希濮, 韩宗元. 2011. 鄂尔多斯盆地延安地区山2段储层特征及其主控因素[J]. *断块油气田*, 18(2): 142–145, 157.
- 雷群, 王红岩, 赵群, 刘德勋. 2008. 国内外非常规油气资源勘探开发现状及建议[J]. *天然气工业*, 28(12): 7–10.
- 吕方涛, 宁正福, 穆中奇, 贾泽江, 刘蓓. 2023. 粗糙石英纳米孔隙甲烷流动分子模拟[J]. *东北石油大学学报*, 47(5): 82–91.
- 宋正平, 张彬, 康天合. 2018. 基于吸附位理论的 CO_2/CH_4 在高岭石中竞争吸附的分子模拟[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 37(4): 724–730.
- 孙浩洋. 2014. 二氧化碳提高页岩采收率的微观机制研究[D]. 济南: 山东大学, 1–103.
- 孙仁远, 张云飞, 范坤坤, 史永宏, 杨世凯. 2015. 页岩中黏土矿物吸附特性分子模拟[J]. *化工学报*, 66(6): 2118–2122.
- 孙莹. 2021. 基于竞争吸附的页岩气藏 CO_2 提高采收率机理研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 1–116.
- 王香增. 2016. 延长石油集团非常规天然气勘探开发进展[J]. *石油学报*, 37(1): 137–144.
- 王香增, 乔向阳, 米乃哲, 王若谷. 2018. 延安气田低渗透致密砂岩气藏效益开发配套技术[J]. *天然气工业*, 38(11): 43–51.
- 杨虎, 王建民. 2015. 延长气田山西组致密砂岩储层及微观孔喉特征研究[J]. *西安科技大学学报*, 35(6): 755–762.
- 张明航, 郭平, 蒋炜, 陈红. 2016. CO_2/CH_4 在伊利石中的吸附特性研究[J]. *世界科技研究与发展*, 38(5): 950–954.
- 张新民, 郑洪庆, 李纲要. 2008. 准噶尔盆地低渗透致密砂岩气藏压裂工艺技术研究[J]. *新疆石油天然气*, 4(S1): 69–72.