

页岩储层封存二氧化碳 吸附行为及表征模型

苗丰 吴迪 陈欣桐 著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书系统研究了非均质页岩基质中二氧化碳(CO₂)吸附特性及其表征模型,探讨了吸附模型联系微观纳米孔隙中CO₂吸附行为与宏观页岩中CO₂吸附特性的可行性,提出了以吸附封存为主的页岩基质封存CO₂量化方法,为我国页岩储层CO₂地质封存潜力评价和封存量预测提供理论参考和借鉴。

全书共7章,主要介绍了页岩储层相关的研究现状,孔隙尺寸影响的有机孔隙中CO₂吸附行为及表征模型,无机矿物孔隙中CO₂吸附特性及表征模型,岩心尺度页岩中CO₂吸附特性,纳米孔隙中CO₂/CH₄混合气体竞争吸附行为及表征模型,页岩基质封存CO₂量化方法与影响因素分析等内容,力求系统性、真实性与创新性相结合。本书聚焦页岩储层CO₂微观吸附特性,填补微观层面吸附行为研究空白,结合实验与理论,提出创新性表征模型,紧扣“碳中和”目标,具有重要学术价值和工程应用意义。

本书面向研究页岩气开采、CO₂地质封存以及能源与环境等领域的研究者、高校师生及工程技术人员,同时也可作为相关专业课程的参考用书。

版权所有,侵权必究。举报:010-62782989, beiqinquan@tup.tsinghua.edu.cn。

图书在版编目(CIP)数据

页岩储层封存二氧化碳吸附行为及表征模型 / 苗丰, 吴迪, 陈欣桐著. -- 北京: 清华大学出版社, 2026. 6. -- ISBN 978-7-302-71779-9

I. X701.7

中国国家版本馆 CIP 数据核字第 2026037PM5 号

责任编辑: 王向珍 王 华

封面设计: 陈国熙

责任校对: 欧 洋

责任印制: 宋 林

出版发行: 清华大学出版社

网 址: <https://www.tup.com.cn>, <https://www.wqxuetang.com>

地 址: 北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编: 100084

社 总 机: 010-83470000

邮 购: 010-62786544

投稿与读者服务: 010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈: 010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者: 北京瑞禾彩色印刷有限公司

经 销: 全国新华书店

开 本: 185mm×260mm 印 张: 8

字 数: 195 千字

版 次: 2026 年 6 月第 1 版

印 次: 2026 年 6 月第 1 次印刷

定 价: 79.80 元

产品编号: 112385-01

前言

目前,随着全球气候变化问题的日益严峻,CO₂ 排放量的减少成为国际社会关注的焦点。作为温室气体中的主要成分,CO₂ 减排对减缓气候变化具有至关重要的作用。CO₂ 地质封存作为一种有效的减排技术,在降低温室气体浓度、减缓气候变暖方面展现出巨大的潜力。页岩储层凭借其优越的储层特性和广泛的分布特征,成为 CO₂ 地质封存的理想场所。页岩储层在 CO₂ 地质封存过程中,不仅可以有效地存储注入的 CO₂,还能驱替吸附在页岩基质中的页岩气,实现高密度的 CO₂ 储存。页岩基质的复杂组成和多样的孔隙结构使其呈现出极强的非均质性,这一特性对 CO₂ 的吸附行为产生了重要影响。因此,如何精准地定量表征非均质页岩基质中 CO₂ 的吸附特性,成为推动页岩储层 CO₂ 地质封存技术发展的关键科学问题。

本书旨在系统研究非均质页岩基质中 CO₂ 吸附特性及其表征模型,探索微观纳米孔隙中 CO₂ 吸附行为与宏观页岩中 CO₂ 吸附特性之间的关联,提出以吸附封存为主的 CO₂ 封存量计算方法。内容涵盖吸附理论、物理实验、分子模拟及数值计算等多个领域。全书共分 7 章:第 1 章介绍国内外的研究现状,明确研究的背景与意义;第 2 章系统探讨孔隙尺寸对页岩有机孔隙中 CO₂ 吸附行为的影响,并提出了相关表征模型;第 3 章重点分析无机矿物孔隙中 CO₂ 的吸附特性及其固-气界面相互作用机制;第 4 章从岩心尺度出发,研究 CO₂ 在块状页岩中的吸附特性及实验分析方法;第 5 章探讨纳米孔隙中 CO₂/CH₄ 混合气体的竞争吸附行为及相关表征模型;第 6 章提出页岩基质封存 CO₂ 的量化方法,并分析储层条件、残留页岩气和水分等因素的影响;第 7 章总结本书的主要研究成果,并对未来研究进行展望。

本书所涉及的研究工作,得到了国家自然科学基金项目(51974147)和(52174184)的资助,在此表示感谢!

由于著者水平有限,书中难免存在不足和欠妥之处,恳请读者批评指正。

著者

2026 年 3 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 页岩微观结构特性	2
1.2 页岩中 CO ₂ 吸附特性	5
1.3 页岩中 CO ₂ 吸附机理与模型研究现状	9
1.4 页岩储层封存 CO ₂ 研究现状	12
1.5 本书的主要内容	13
第 2 章 孔隙尺寸影响的有机孔隙中 CO ₂ 吸附行为及表征模型	15
2.1 不同尺寸有机孔隙中 CO ₂ 吸附行为的分子模拟	15
2.1.1 有机孔隙与 CO ₂ 的分子模型	15
2.1.2 模拟方法	17
2.1.3 过剩吸附量计算方法	18
2.2 不同尺寸有机孔隙中 CO ₂ 吸附行为	18
2.2.1 孔隙尺寸对 CO ₂ 吸附曲线的影响	18
2.2.2 孔隙尺寸对 CO ₂ 密度分布的影响	21
2.3 简化局部密度模型表征不同尺寸有机孔隙中 CO ₂ 吸附行为	22
2.3.1 简化局部密度模型	22
2.3.2 模型拟合结果	25
2.3.3 简化局部密度模型表征不同尺寸有机孔隙中 CO ₂ 吸附行为研究	28
2.4 本章小结	31
第 3 章 无机矿物孔隙中 CO ₂ 吸附特性及表征模型	33
3.1 无机矿物孔隙中 CO ₂ 吸附行为的分子模拟	33
3.2 无机矿物孔隙中 CO ₂ 吸附行为	35
3.2.1 CO ₂ 在无机矿物孔隙表面的吸附特性	35
3.2.2 无机矿物孔隙表面 CO ₂ 和 CH ₄ 吸附行为差异	37
3.2.3 不同尺寸黏土矿物孔隙中 CO ₂ 吸附特性	39
3.3 无机矿物孔隙中固-气相互作用机制	40
3.4 晶格密度泛函表征非均质纳米孔隙中 CO ₂ 多分子层吸附行为	44

3.4.1	基于晶格密度泛函的多分子层吸附模型	44
3.4.2	模型拟合结果	48
3.4.3	晶格密度泛函模型表征表面多分子层吸附行为可行性分析	51
3.5	晶格密度泛函与简化局部密度模型表征微孔中气体吸附行为	54
3.6	本章小结	56
第 4 章	岩心尺度页岩中 CO₂ 吸附特性	57
4.1	块状页岩吸附 CO ₂ 等温吸附实验	57
4.1.1	页岩样品	57
4.1.2	实验装置	58
4.1.3	实验步骤	59
4.1.4	实验结果计算过程	59
4.2	超临界 CO ₂ 对页岩矿物组成和孔隙结构的影响	61
4.3	块状页岩 CO ₂ 吸附实验结果分析	63
4.3.1	有效应力对页岩孔隙体积的影响	63
4.3.2	块状页岩中 CO ₂ 吸附等温线	64
4.4	多尺寸纳米孔影响的 CO ₂ 吸附等温线表征	65
4.4.1	表征方法	65
4.4.2	页岩孔径分布的物质组成划分	65
4.4.3	页岩非均质性对 CO ₂ 吸附作用的影响机制	68
4.5	本章小结	70
第 5 章	纳米孔隙中 CO₂/CH₄ 混合气体竞争吸附行为及表征模型	71
5.1	CO ₂ /CH ₄ 混合气体吸附行为的分子模拟	71
5.2	纳米孔隙中 CO ₂ /CH ₄ 混合气体吸附行为	72
5.2.1	CO ₂ /CH ₄ 混合气体密度分布与吸附选择性	72
5.2.2	CO ₂ /CH ₄ 混合气体条件下纳米孔隙中 CO ₂ 吸附曲线特征	77
5.3	CO ₂ /CH ₄ 混合气体条件下页岩纳米孔隙中 CO ₂ 吸附量计算方法	78
5.3.1	纳米孔隙中 CO ₂ /CH ₄ 多组分气体吸附模型	78
5.3.2	孔隙表面 CO ₂ /CH ₄ 混合气体吸附预测	80
5.3.3	不同孔隙尺寸微孔中 CO ₂ /CH ₄ 混合气体吸附曲线预测	82
5.3.4	CO ₂ /CH ₄ 混合气体条件下纳米孔隙中 CO ₂ 绝对吸附量计算	86
5.4	本章小结	88
第 6 章	页岩基质封存 CO₂ 量化方法与影响因素分析	89
6.1	页岩基质封存 CO ₂ 量化方法	89
6.1.1	静态封存	90
6.1.2	吸附封存	92
6.1.3	CO ₂ 封存总量计算方法	92

6.2	储层条件影响的页岩基质 CO ₂ 封存量估算	93
6.2.1	页岩储层条件	93
6.2.2	页岩中 CO ₂ 吸附封存量随埋深的变化规律	95
6.2.3	页岩中 CO ₂ 静态封存量随埋深的变化规律	97
6.2.4	页岩中 CO ₂ 总封存量随埋深的变化规律	98
6.3	页岩储层中残留页岩气对 CO ₂ 封存的影响	100
6.4	水分对页岩纳米孔隙封存 CO ₂ 的影响	103
6.4.1	分子模型和模拟方法	103
6.4.2	模拟结果与分析	104
6.4.3	不同含水饱和度页岩中 CO ₂ 封存量计算	106
6.5	本章小结	107
第 7 章	结论及展望	109
7.1	结论	109
7.2	展望	110
参考文献	111

第1章

绪 论

自 20 世纪 50 年代以来,社会经济高速发展,煤炭、石油等化石燃料作为核心动力被大量使用,导致全球碳排放量持续增加(图 1-1),截至 2022 年,全球碳排放量高达 36 099 百万 t^[1]。大气中的二氧化碳(CO₂)浓度从工业革命前的约 277 ppm^① 增长到 2023 年的(420.0±1) ppm^[1]。CO₂ 作为主要的温室气体,在大气中浓度上升导致全球变暖,从而引发一系列生态和社会问题,严重威胁到人类社会的发展。因此,如何减少大气中 CO₂ 的浓度及控制 CO₂ 排放已成为世界各国面临的共同问题。中国正在力争使 CO₂ 排放在 2030 年前达到峰值,2060 年前实现“碳中和”,并将“碳达峰”“碳中和”纳入国家生态文明建设整体布局。

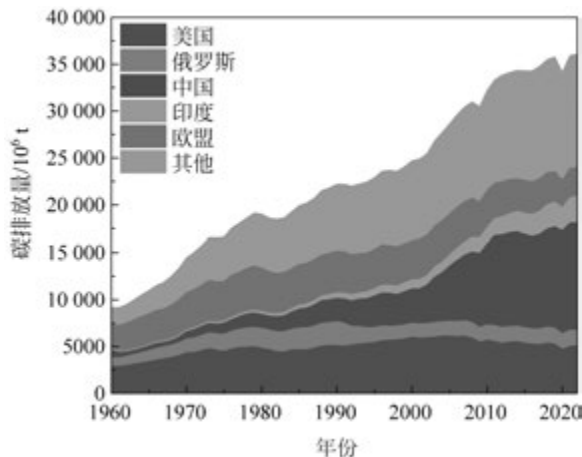


图 1-1 1960—2020 年主要碳排放国家碳排放量
注:数据来源于“全球碳地图集”。



彩图 1-1

碳捕获、利用与封存技术(CCUS)是当前被广泛认可的减少碳排放的有效途径之一^[2-3]。其中,CO₂ 地质封存是目前大规模减少 CO₂ 排放的有效手段之一。谢和平院士提出了深地储碳、固碳、负碳的“深地碳中和”战略^[4]。地质封存场所主要包括深部盐水层、枯竭油气藏和不可开采煤层^[5-7]。页岩气成藏具有“自生自储、原地成藏”的特点,其主要成分

① 1 ppm=10⁻⁶。

以甲烷为主(70%~90%)^[8]。页岩储层基质构成和孔隙结构复杂,富含纳米级有机孔隙,20%~85%的页岩气以吸附态赋存在上述结构中^[9-11]。我国页岩气储量居世界首位,估计储量达 $3.61 \times 10^{13} \text{ m}^3$ ^[12]。随着水力压裂技术的发展,页岩气实现商业化开发^[13-17],有望成为我国传统化石能源向可再生能源过渡的重要燃料^[18-19]。但水力压裂技术受限于水资源区域分布,同时存在污染地下水等环境问题^[20-22]。此外,相较于游离在页岩储层中的气体,吸附气更加难以开采^[23]。2011年,沈忠厚院士指出,超临界 CO_2 在置换页岩气方面存在提高钻井速度、对气藏有保护作用、提高单气井生产量及产气效率、提高油气采收率四方面优势^[24]。近年来,学者们对超临界 CO_2 提高页岩气采收率(CO_2 -ESGR)技术可行性开展了大量研究^[25-26]。研究发现,页岩对 CO_2 的吸附能力强于 CH_4 ,将 CO_2 注入页岩储层可以置换页岩孔隙中吸附的 CH_4 ,在提高页岩气采收率的同时实现对 CO_2 的封存^[27]。此外,页岩储层低渗透率、低孔隙度等特性使其同时具备储集层和盖层的功能,地质构造容量大,是理想的封存 CO_2 地质结构^[28-29]。页岩气生产现场原有设备同时可满足 CO_2 封存需求,节约场地建设成本,符合国家绿色发展理念^[25]。因此,页岩储层封存 CO_2 将成为我国未来实现碳中和的主要途径。

页岩基质中富含大量吸附位,可用于吸附 CO_2 ,实现高密度的 CO_2 存储。准确表征 CO_2 在页岩纳米孔隙中的吸附行为,对于实现页岩气高效开采以及评价 CO_2 地质封存潜力至关重要。目前,分子模拟方法可获取相对准确的微观纳米孔隙中气体吸附行为^[30-31]。然而,由于页岩基质孔径分布复杂、物质组成多样,其呈现出极强的非均质性^[32]。分子模拟方法尚无法实现对孔网尺度页岩基质中气体吸附行为的模拟,通常需要利用吸附模型来表征这一过程。在模拟和实验结果指导工程实践时,吸附模型充当了连接微观、实验室尺度与工程应用之间的桥梁。然而,现有的吸附模型对页岩中 CO_2 吸附行为的描述相对单一,无法全面考虑页岩非均质性对 CO_2 吸附行为的影响^[33],且对物理实验和模拟计算得出的过剩吸附量转换为绝对吸附量的准确性仍需进一步验证^[34]。因此,从页岩微观结构特性出发,厘清页岩纳米孔隙中 CO_2 吸附行为,构建能准确表征非均质页岩基质中 CO_2 吸附行为差异的吸附模型,实现非均质页岩基质中 CO_2 吸附作用的定量表征是页岩储层 CO_2 地质封存亟须解决的关键科学问题。

为此,本书采用分子模拟、实验研究和理论分析等方法,系统研究了非均质性页岩基质中 CO_2 吸附特性以及相应的表征模型,探讨了通过吸附模型将微观纳米孔隙中 CO_2 吸附行为与宏观页岩中 CO_2 吸附特性相关联的可行性,提出了以吸附封存为主的页岩基质封存 CO_2 量化方法。研究成果可为我国页岩储层 CO_2 地质封存潜力评价和封存量预测提供理论参考。

1.1 页岩微观结构特性

页岩主要由脆性矿物、黏土矿物、有机质等组成,具有数量可观的微米到纳米级孔隙。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的孔隙分类,纳米孔隙按直径可以分为微孔($<2 \text{ nm}$)、中孔($2 \sim 50 \text{ nm}$)和大孔($>50 \text{ nm}$)^[35]。页岩微观结构特征包括:微观孔隙结构、矿物组成和有机碳(TOC)含量等。基于不同的研究目的,可将页岩微观结构研究大致

分为页岩孔隙结构表征和物质组成表征。页岩孔隙结构表征方法可分为图像分析法、流体注入法和辐射扫描法^[36],如图 1-2 所示。图像分析法包括使用光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)^[37]以及透射电子显微镜(TEM)^[38]等成像技术直接观察页岩的微观结构。而流体注入法和辐射扫描法包括气体膨胀^[39]、压汞^[40]、低温气体吸附^[41-42]、纳米计算机断层扫描(nano-CT)^[43]、核磁共振技术(NMR)^[44]和小角中子散射(SANS)^[45]等间接表征方法。

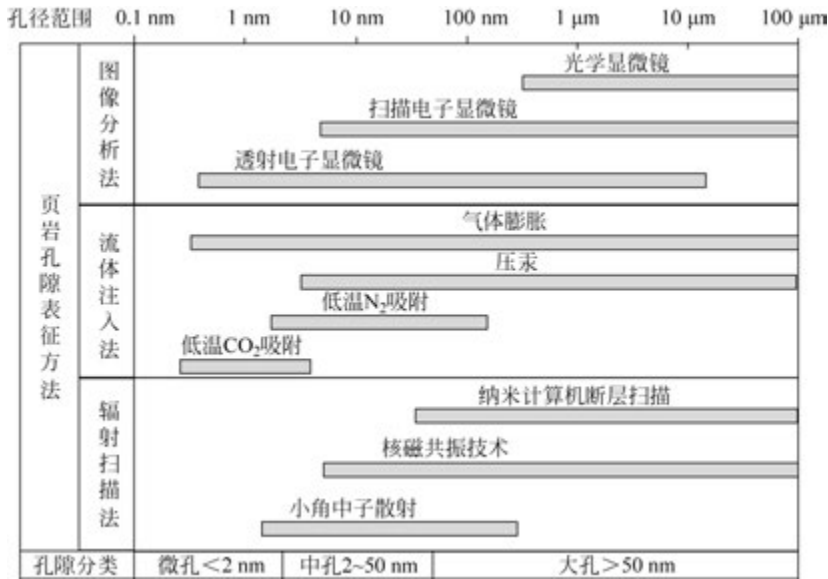


图 1-2 页岩孔隙结构表征方法

2011年,邹才能等^[46]采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)与纳米-CT技术,首次发现了小于 $1\ \mu\text{m}$ 的油气纳米孔,指出纳米级孔隙是致密储层连通性储集空间的主体。鲍芳等^[47]利用聚焦离子束电子显微镜(FIB-SEM)方法,对页岩中有机质孔隙的非均质性特征进行分析,发现孔隙发育较好的有机质普遍填充在石英颗粒间,内部分布片状黏土矿物。刘学锋等^[48]对五峰-龙马溪组页岩进行拼接扫描电镜和FIB-SEM测试,采用机器学习方法实现了 $10\sim 200\ \text{nm}$ 孔径孔隙的精确划分。李文浩等^[49]采用SEM与大视域拼接技术定量表征了页岩储层矿物和孔隙微观非均质性。Labani等^[50]采用氦气膨胀、压汞和低温 N_2 吸附方法对页岩孔隙结构进行表征,研究发现页岩的比表面积与孔隙大小成反比关系,微孔比中孔和大孔具有更大的比表面积。Wei等^[51]指出非局域密度泛函理论(NLDFT)是分析页岩低温 CO_2 和 N_2 吸附数据最合适的方法,在 $0.33\sim 100\ \text{nm}$ 孔径范围内具有较高的可靠性和准确性。管全中等^[9]根据页岩低温 N_2 吸附曲线特征,发现页岩中纳米级孔隙形状主要呈墨水瓶状、狭缝形和平板状等。王阳^[52]采用压汞、低温 CO_2 和 N_2 吸附方法联合表征了页岩孔径分布,发现龙马溪组页岩孔径分布类型主要分为3类,分别是多峰态-多尺度孔隙并存、双峰态-介孔优势以及双峰态-微孔优势。熊益华等^[53]采用低温 CO_2 吸附方法研究了页岩微孔的孔径分布,发现页岩微孔的孔径分布零散,比表面积介于 $15\sim 30\ \text{m}^2/\text{g}$ 。Shu等^[54]采用SANS、气体吸附、压力和FE-SEM方法研究了页岩粒径对孔隙结构特征的影响,研究发现破碎后的颗粒表面或内部可能出现新的孔隙和裂缝,一些孤立的孔隙可能暴

露在颗粒表面或被新的裂缝连接起来,从而提高了页岩孔隙的连通性。Sun 等^[55]通过对比匹配 SANS 与重复压汞法的结合,揭示了页岩基质内孔隙的连通性以及孔隙与微裂缝的连通性。

页岩微观物质组成表征主要包括元素组成、矿物组成、有机碳含量以及官能团等,主要采用 X 射线衍射(XRD)^[56]、X 射线光电子能谱(XPS)^[57]、傅里叶红外光谱(FTIR)^[58]等技术。Wang 等^[59]运用 XPS 技术获得了松辽和鄂尔多斯两个页岩气产区的有机质元素组成,并分别构建了相应的干酪根的分子模型: $C_{612}H_{846}N_{10}O_{40}S_7$ 和 $C_{853}H_{756}N_8O_{115}S_6$ 。王阳^[52]对上扬子地区龙马溪组页岩样品进行了 XRD 测试分析,发现研究区域的龙马溪组页岩主要由石英和黏土矿物构成,石英的平均含量为 42.87%,而黏土矿物的平均含量为 37.36%,其中黏土矿物主要是伊利石和伊蒙混层,二者平均含量分别达到 50.68%和 36.10%。管全中等^[9]发现威远地区五峰组-龙马溪组页岩矿物组成总体上随深度增加,呈现石英含量增大、黏土矿物含量相对减少的“此消彼长”的趋势。石英与长石等脆性矿物含量高,占 38.00%~73.00%,有利于深层页岩在成岩作用(尤其是压实过程)中抵抗上覆地层压力,保护有效的储集空间。Jin 等^[60]统计了中国多个重要页岩气产区的页岩矿物组分,将页岩无机矿物划分为脆性矿物、黏土矿物和碳酸盐矿物三类。王笑奇^[61]发现长宁地区富有机质页岩的主要矿物包括石英、黏土、方解石及长石等,黏土矿物组成包括伊利石、绿泥石和伊蒙混层三类,其中伊利石含量可占黏土矿物的 50%。王鹏等^[62]研究了页岩矿物组成对孔径分布特征的影响,结果表明脆性矿物提供了页岩主要的大介孔及宏孔,对页岩的微孔没有影响,而黏土矿物对孔隙体积的影响较弱。

页岩气储层普遍埋藏于地下 2000 m 以下的地层中,储层的温度和压力条件都超过了 CO_2 的临界条件^[26]。超临界 CO_2 的密度与液体相近,且具有较强的溶解能力^[63],可以溶解页岩中的有机质和黏土矿物,改变页岩的孔隙结构和矿物组成。页岩中的有机质和黏土矿物贡献了大量纳米孔隙,是主要的 CO_2 吸附场所,页岩储层微观物化属性的改变会影响 CO_2 地质封存的效果。Zhou 等^[64]研究了超临界 CO_2 浸泡 30 d 后页岩的微观孔隙结构,发现超临界 CO_2 作用后页岩表面粗糙度降低,孔隙结构由复杂向规则转变,超临界 CO_2 作用对页岩的微孔形态影响显著,但对中孔和大孔孔隙形态影响有限。Dai 等^[65]通过 XRD、SEM 和气体吸附等方法研究发现,超临界 CO_2 会改变龙马溪组页岩的微观孔隙结构,这种变化与页岩的 TOC 有关。当 $TOC < 3\%$ 时, CO_2 主要通过溶解和萃取作用,使孔隙结构发生明显改变;而当 $TOC > 3\%$ 时,页岩主要发生吸附导致的溶胀作用,孔隙结构变化较小,仅表现为孔隙体积、比表面积和平均孔径略有增加。Lu 等^[66]对比了气态 CO_2 和超临界 CO_2 对页岩矿物组成和孔隙结构的影响,发现气态 CO_2 处理后,页岩中方解石和白云石的比例下降, CO_2 吸附对页岩孔隙的影响大于气体压力和溶解反应的作用。而在超临界 CO_2 环境下,页岩孔隙结构的变化主要受萃取和溶解反应控制。Qin 等^[67]研究发现页岩经超临界 CO_2 浸泡后比表面积减小、微观结构被拓宽,页岩中 CH_4 解吸量和扩散系数均增加,研究表明超临界 CO_2 -页岩相互作用促进了页岩中 CH_4 的解吸-扩散。代旭光等^[68]研究了超临界 CO_2 -水-页岩作用下矿物溶蚀/沉淀特征及对页岩吸附性能的影响。结果显示,溶蚀作用会使样品封存空间增大,而沉淀作用前后样品吸附量和吸附势未发生显著变化。

综上所述,页岩基质具有多种孔径分布和复杂的物质组成,具有极强的非均质性,研究

页岩中气体吸附行为势必要考虑页岩基质的非均质性。此外,超临界 CO_2 具有较强的溶解能力,能溶解页岩中有机质,与水反应后还会与碳酸盐矿物发生矿化反应生成新矿物,改变页岩的孔隙结构。

1.2 页岩中 CO_2 吸附特性

2005年,Nuttal等^[69]首次报道了泥盆纪黑色页岩对 CO_2 的吸附能力约为 CH_4 的5倍后,学者们对页岩中 CO_2 的吸附特性开展了大量研究工作。目前,利用吸附实验和分子模拟方法,从宏观和微观角度研究了页岩中 CO_2 和 CH_4 以及它们的混合物的吸附特性^[30,70-71]。

1. 页岩中 CO_2 宏观吸附特性

目前,页岩对 CO_2 的吸附量的测定方法主要采用等温吸附实验。等温吸附实验主要分为两种方法:容积法(或称体积法、容量法)和重量法^[72-73]。容积法的原理是吸附前后物质的量守恒,依据吸附前后气体压力的变化,通过气体状态方程得到起始和吸附平衡时物质的量的差值,即可得到给定吸附压力下的气体吸附量。重量法的原理是吸附前后质量守恒,通过测量吸附平衡前后样品室的重量来计算吸附量。无论是容积法还是重量法的吸附量计算过程都涉及吸附相这个概念,但目前的技术手段无法在等温吸附实验中直接测得吸附相体积。以容积法为例,由于无法测得吸附相体积,等温吸附实验所测得的吸附量是实际吸附量减去吸附平衡时吸附质密度与吸附相体积的乘积。实际吸附量是吸附相中吸附质的含量,可以用吸附相密度和吸附相体积的乘积表示。等温吸附实验测得的吸附量可以理解为吸附相中吸附质密度大于体相密度的吸附量。Gibbs将这部分吸附量定义为过剩吸附量^[74],实际吸附量则称为绝对吸附量,绝对吸附量和过剩吸附量的转换关系可以表示为

$$n_{\text{ab}} = n_{\text{ex}} \frac{\rho_{\text{a}}}{\rho_{\text{a}} - \rho_{\text{b}}} \quad (1-1)$$

式中: n_{ab} 为绝对吸附量; n_{ex} 为过剩吸附量; ρ_{a} 和 ρ_{b} 分别为吸附相密度和吸附质体相密度。

低压吸附时,吸附相密度远大于标准状况下吸附质体相密度, $\rho_{\text{a}}/(\rho_{\text{a}} - \rho_{\text{b}})$ 近似等于1。

在煤的等温吸附实验中,由于吸附压力较低,通常认为测得的过剩吸附量近似等于绝对吸附量^[75]。随着压力和温度的升高,吸附质如 CH_4 或 CO_2 会达到超临界状态,大量研究的实验结果发现超临界气体的过剩吸附曲线会出现峰值,如图1-3所示。部分学者认为出现吸附量下降属于异常现象^[76],但根据过剩吸附的定义^[74],过剩吸附表示吸附相密度和吸附质体相密度之间的差值,可通过式(1-2)表示:

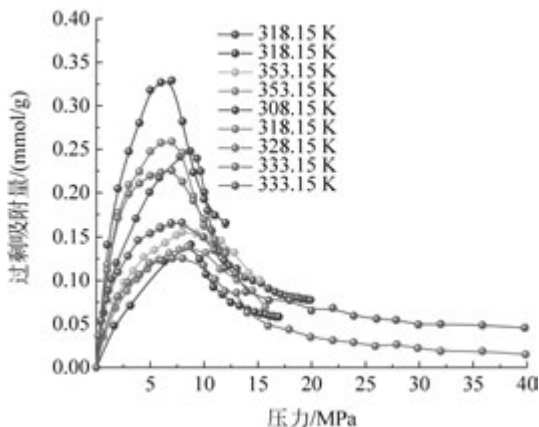
$$n_{\text{ex}} = V_{\text{a}}(\rho_{\text{a}} - \rho_{\text{b}}) \quad (1-2)$$

式中: V_{a} 为吸附相体积。由于超临界气体的密度随压力增长而快速增加,越来越接近吸附相密度,但超临界气体吸附相体积几乎不受压力变化影响。因此,过剩吸附量必然会在某一压力下达到一个最大值,然后随着压力的增长而下降^[77]。

近年来,随着吸附实验的不断完善和扩展,实验结果能更加准确地反映真实储层条件下的吸附情况。何斌等^[78]改进了传统容积法实验流程,提出了“一注多吸”容积法,通过减少



彩图 1-3

图 1-3 不同温度条件下页岩中 CO_2 过剩吸附等温线

气体注入次数有效降低了实验误差,避免了误差传递和积累。敖翔等^[79]对样品釜进行改造,使其能够在吸附实验过程中测量样品的吸附变形特性。孙可明等^[80]则利用三轴岩心夹持器替代高压压力釜,对块状样品施加体积应力,研究了吸附量与吸附膨胀之间的关系。汤积仁等^[81]考虑吸附相体积和页岩体积应变两个因素对样品室自由空间体积的影响,基于质量守恒原理推导了适用于“阶段平衡法”的 CO_2 绝对吸附量计算方法。王瑞等^[82]分析了容积法吸附量误差的形成机理,发现了等温吸附实验中负吸附现象的原因,即样品吸附变形和吸附相形成所导致的自由空间体积变化。他们还发现减小自由空间体积的初始值可以有效减小实验误差。Miao 等^[83]采用改进的三轴岩心夹持器进行了不同埋深储层条件下的页岩吸附实验。

采用等温吸附实验方法研究页岩中 CO_2 的吸附特性多伴随着对比 CH_4 的吸附特性。Weniger 等^[84]基于容积法研究了 CH_4 与 CO_2 在巴西巴拉那盆地页岩上的吸附特性。结果表明,页岩中 CH_4 和 CO_2 吸附量与有机质含量呈线性相关, CH_4 的直线经过原点而 CO_2 的不经过原点,这表明页岩中不光有机质对 CO_2 有吸附作用,无机矿物也贡献了可观的 CO_2 吸附量,页岩中 CO_2/CH_4 吸附量比值介于 1.9~6.9。Chareonsuppanimit 等^[85]采用容积法实验装置测量了 CH_4 、 N_2 和 CO_2 在新奥尔巴尼页岩上的吸附等温线。结果表明,吸附压力为 7 MPa 时, N_2 、 CH_4 和 CO_2 三者过剩吸附量比例为 1 : 3.2 : 9.3。朱阳升等^[86]研究发现龙马溪组页岩的 CH_4 和 CO_2 吸附曲线呈现 I 型等温线特征,页岩的有机质和矿物成分通过控制微米至纳米级孔隙的相对丰度,影响气体的吸附和储存,有机碳含量越大,页岩的饱和吸附量越大,呈良好的正相关性。吸附气量与黏土矿物含量呈正线性相关,而与脆性矿物含量呈相反的变化规律。Wu 等^[34]采用容积法测量了四川长宁志留系龙马溪组页岩露头在不同温度条件下对 CH_4 和 CO_2 的过剩吸附量,发现页岩中 CO_2 的过剩吸附量高于 CH_4 。随着温度的升高,过剩吸附量降低。 CH_4 和 CO_2 的过剩吸附等温线随压力的增加呈现不同的变化趋势。 CH_4 的过剩吸附等温线首先随压力迅速增加,9~10 MPa 后缓慢增加。 CO_2 的过剩吸附先随压力迅速增加,在 6~7 MPa 时达到最大值,之后随着压力的进一步增加迅速降低。Hu 等^[87]采用重量法获取了吸附压力高达 40 MPa 的 CO_2 吸附等温线。所有页岩样品在吸附实验前均进行了超临界 CO_2 浸泡处理,并利用低温氮气吸附

技术获取了这些页岩样品的比表面积变化。结果表明页岩经过超临界 CO_2 作用后比表面积均有所降低,过剩吸附等温线的形状保持不变,但部分样品在高压条件下观察到过剩吸附量出现负值。

在超临界 CO_2 强化页岩气开采和 CO_2 地质封存工程中,多数情况下是页岩气和 CO_2 共存,因此探讨页岩中 CO_2/CH_4 混合气体吸附特性十分必要。Luo 等^[88]以柴达木盆地页岩为研究对象,开展了 CH_4 和 CO_2 及其二元混合物吸附机理的实验研究。研究发现,相较于 CH_4 ,页岩对 CO_2 表现出多种优先吸附行为。实验结果显示, CO_2 和 CH_4 的等温吸附热最大值分别为 17.7 kJ/mol 和 12.6 kJ/mol。Duan 等^[89]采用重量法吸附装置,测得了四川盆地南川地区页岩在不同温度条件下的 CO_2 、 CH_4 和 CO_2/CH_4 混合气体的吸附等温线,实验最高压力为 2 MPa。研究发现,页岩中 CO_2 的吸附热、吉布斯自由能和表面吸附势均大于 CH_4 ,且 CO_2 的熵变大于 CH_4 。结果表明,页岩孔隙表面吸附的 CO_2 排列比 CH_4 更加有序,页岩对 CO_2 的吸附选择系数在不同温度条件下均大于 2.5。Qi 等^[90]讨论了不同温度和气体组成条件下页岩对 CH_4 和 CO_2 的吸附选择性。研究发现,页岩对 CO_2 的吸附量大于对 CH_4 的吸附量,但在 CH_4 含量为 79.5% 的混合气体中,页岩对 CH_4 的吸附量高于 CO_2 。结果表明,竞争条件下各组分的吸附行为不仅取决于各气体组分与页岩之间的吸附亲和力,也受混合气体中各组分的分压影响。李泽帆等^[91]通过 N_2 、 CH_4 和 CO_2 等比例混合气体的竞争吸附实验发现,页岩对三种气体的吸附速率常数规律满足 $\text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}_2$,但 N_2 的吸附选择性弱于 CH_4 和 CO_2 。此外,页岩储层中普遍具有一定含水饱和度,水分会占据页岩中的吸附位点从而导致气体吸附量下降。Qi 等^[92]讨论了水蒸气压力对页岩吸附的影响,研究发现水分优先吸附于能量较高的吸附位点,在水分存在的情况下,平衡水页岩对甲烷的等量吸附热应该小于干燥页岩。因此,经过水蒸气压力校正后的等量吸附热更符合热力学的一致性。杨竣淞等^[93]研究了含水页岩的吸附行为,揭示了干湿页岩中吸附热力学特性。结果表明,在气体压力变化过程中, CH_4 气体吸附量呈现典型的“三段式”变化。水分通过改变页岩的非均一性,占据高能吸附位点并影响分子间作用力,综合作用下导致等量吸附热降低,进而降低了含水页岩的吸附能力。

2. 页岩中 CO_2 微观吸附行为

对于微观纳米孔隙中 CO_2 吸附行为的研究,目前实验手段尚无法实现,分子模拟方法是研究微观气体吸附行为的主要手段之一^[31,71,94]。分子模拟是一种在分子尺度上建模和模拟分子动态行为的计算机仿真技术,其基本思想源于多体系统中粒子轨迹随时间演化特性和追踪技术^[95]。在分子模拟中,多个粒子构成了复杂系统,它们之间的相互作用力和空间位置具有相关性(根据牛顿运动方程)。通过定义粒子之间的相互作用力(如范德瓦耳斯力、静电力和化学键力等),可以描述整个系统内粒子的动态演化过程,即分子动力学(molecular dynamics, MD)。通过统计学方法,可以对整个系统的性质进行宏观描述。用于研究微孔尺度下气体分子吸附行为的分子模拟方法为巨正则系综蒙特卡罗模拟。蒙特卡罗(Monte Carlo, MC)方法是一种随机性方法,其基本思想是通过“随机试验”的方法,计算某一事件出现的频率或者某个随机变量的统计平均值作为问题的近似解。在经典统计力学理论中,对于由 N 个粒子构成的体系的任一可观测量 $\langle A \rangle$ 的热力学平均值,可以通过体系的配分函数获得,如式(1-3)所示^[96]。

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}{\int \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N} \quad (1-3)$$

式中： \mathbf{r}^N 和 \mathbf{p}^N 分别为 N 个粒子的坐标和动量； $H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ 为体系的哈密顿函数； $\beta = 1/(k_B T)$ ，其中 k_B 是玻耳兹曼常数， T 是体系温度。

蒙特卡罗方法通过随机数控制体系中粒子移动，从而获得模拟体系的大量构型集合，随后对大量的构型进行抽样，沿着抽样产生的相空间轨道进行统计平均，最终获得所需要的物理量。抽样是尤为关键的一步，目前采用的是 Metropolis 重要性抽样法^[97]。该抽样方法在对系综平均有重要贡献的相空间区域内，根据积分区间函数的波动情况进行抽样，可以获得符合期望的概率分布的构型集合，能够显著减少计算量。系综是处于相同宏观状态下所有不同微观状态的独立系统的集合，主要包括微正则系综(NVE)、正则系综(NVT)、等温等压系综(NPT)和巨正则系综(μ VT)。其中，巨正则系综中具有恒定的化学势(μ)、体积(V)以及温度(T)。不同于其他系综，巨正则系综中体系的粒子数是可以变化的，可看作一个开放体系，体系内外有粒子和能量交换。采用巨正则系综蒙特卡罗(GCMC)方法研究吸附问题最为直观^[98]。吸附剂与气体组成的体系，可与吸附剂外具有恒定温度和化学势的无限大粒子源发生粒子交换，当吸附剂内外的气体温度及化学势均相等时达到吸附平衡。

分子模拟可用于深入了解高温高压条件下微观纳米孔隙中的气体吸附、多组分气体吸附以及含水条件下的气体吸附行为，从而帮助揭示其微观机理，近年来被广泛用于页岩中气体吸附行为的研究。2010年，周军平等^[99]采用 GCMC 方法，研究了储层温度、压力条件以及 CO_2/CH_4 混合气中 CO_2 摩尔分数对有机狭缝形孔 CO_2/CH_4 吸附选择的影响。隋宏光等^[100]采用 GCMC 和 MD 方法研究了黏土矿物中 CH_4 和 CO_2 的吸附行为。Sun 等^[101]运用 GCMC 分子模拟方法，研究了 CH_4 和 CO_2 在干酪根基质和狭缝纳米孔隙中的吸附和扩散特性，并探讨了 CO_2 对干酪根中残留 CH_4 的驱替效率。研究发现 CO_2 能有效驱替吸附在干酪根表面的 CH_4 ，但赋存于干酪根基质内部的 CH_4 很难被 CO_2 驱替。同年，Sun 等^[102]模拟了 CH_4 和 CO_2 在钠基蒙脱石狭缝孔隙中的吸附和扩散特性。结果表明由于两种气体与蒙脱石孔壁的相互作用强度不同， CH_4 和 CO_2 之间存在竞争吸附。 CO_2 分子与蒙脱石孔壁的相互作用更强，导致孔壁处 CO_2 的扩散系数小于 CH_4 的扩散系数。此外还模拟了蒙脱石孔隙内 CO_2 吸附残留 CH_4 的微观驱替特性。结果表明在驱替过程中， CO_2 可以在蒙脱石孔壁表面被捕获和储存，且随着体系压力的增加， CO_2 的吸附量增加。Chong 等^[103]模拟了 CO_2 和 CH_4 的体相摩尔比分别为 0.8 : 0.2、0.5 : 0.5 和 0.2 : 0.8 的三种混合气体在伊利石表面的吸附行为。结果表明随着 CO_2 摩尔分数的增加， CH_4 吸附作用受到不同程度的抑制。体系压力在 30 MPa 以上，混合气体中的 CO_2 摩尔分数达到 20% 即可抑制 CH_4 在伊利石表面的吸附作用。伊利石表面 CO_2/CH_4 选择系数随压力的升高，从 1.6~1.9 降至 1.1~1.5，在相同压力下， CO_2 相对于 CH_4 在伊利石表面的吸附具有更高的选择性。Zhou 等^[104]研究了水分对 CH_4 和 CH_4/CO_2 二元混合物在干酪根狭缝孔隙中吸附的影响。结果表明在含水条件下，对于纯 CH_4 的吸附，在干酪根狭缝孔中间形成了水团并占据了狭缝孔的体积。对于 CH_4/CO_2 二元混合物的吸附，随着含水率的增加， CH_4 在混合物中的吸附能力降低，而由于 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 的三元作用，含水率对 CO_2 吸附能

力的影响取决于混合物中 CO_2 的摩尔分数。Liu 等^[105]利用分子密度泛函理论(DFT)研究了页岩气在从简单到复杂孔隙特征的各种条件下对 CO_2 的竞争性吸附。结果表明, CO_2 选择性随页岩气温度、压力、纳米孔径和平均分子量的增加而降低。水的存在降低了对 CO_2 的吸附, 但提高了 CO_2 的吸附选择性, 气体溶解到干酪根基质中也导致 CO_2 吸附选择性的增加。Chen 等^[106]提出了石墨烯-蒙脱石组合孔隙作为页岩基质的模型, 用于模拟 CO_2 和 CH_4 在非均质孔隙中的吸附行为。结果表明由于表面不均匀, 孔隙内气体的密度分布不均匀。石墨烯表面的吸附能力明显强于蒙脱石(该蒙脱石模型并非纳基蒙脱石), 且这种吸附优势随压力的增大而减小。Zhou 等^[107]采用 II-A 型干酪根分子构建了干酪根圆柱形和狭缝形纳米孔来表征真实的页岩有机质, 模拟了 CO_2/CH_4 的竞争吸附行为。结果表明在干酪根狭缝形纳米孔表面附近形成了两个吸附层, 在干酪根圆柱形和狭缝形纳米孔中, 吸附选择系数分别达到 9.43 和 16.51。Sui 等^[108]研究了改性 SiO_2 表面功能化对 CH_4 和 CO_2 吸附行为的影响, 结果表明官能团中的电负性原子作为气体吸附分子的吸附位点, 由于静电作用, CO_2 的吸附选择性得到增强。

综上所述, 分子模拟方法可用于研究微观尺度的页岩纳米孔隙中气体吸附行为。然而, 分子模拟尚不能模拟更大尺度的孔隙网络, 无法准确模拟气体在非均质页岩基质中的吸附行为。同时, 宏观吸附实验和微观分子模拟的结果之间缺乏连接的桥梁, 它们跨越多个尺度, 无法直接进行对比和关联。因此, 当前的研究仍需要进一步探索将微观和宏观吸附行为有效联系起来的方法, 从而更好地理解页岩中气体的吸附特性。

1.3 页岩中 CO_2 吸附机理与模型研究现状

根据能量的相互关系, 吸附过程分为物理吸附和化学吸附。物理吸附通过吸附质与吸附剂分子之间的范德瓦耳斯力相互吸引, 发生的能级相对较低, 容易解吸。化学吸附是吸附剂和吸附质间的化学键作用的结果, 发生的能级较高, 往往不可逆^[109]。页岩中气体吸附热小于 40 kJ/mol, 属于物理吸附。Everett 等^[110]研究发现, 孔隙尺寸较大时, 吸附势会出现两个极小值, 越靠近孔壁其相对吸附势越大; 随着孔径变小, 孔壁吸附势发生重叠, 只出现一个极小值, 且吸附势强度变大。因此, 气体在不同尺寸的孔隙中可能会表现出不同的吸附行为。

通过等温吸附实验测得的等温吸附曲线需要通过吸附模型描述才能应用于工程实际, 而吸附模型需要根据假设的吸附行为建立。图 1-4 是页岩中气体主要的吸附行为及吸附模型。例如, 被广泛使用的 Langmuir 吸附模型基于单分子层吸附行为假设建立^[111]; Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型基于多分子层吸附行为假设建立^[33]; Dubinin-Astakhov(D-A)和 Dubinin-Redushckevich(D-R)模型基于微孔填充吸附行为假设建立^[112]。目前用于表征页岩中气体吸附的主流吸附模型包括 Langmuir 模型、超临界 Dubinin-Redushckevich(SDR)模型、Ono-Kondo(OK)模型以及简化局部密度(SLD)模型等。

1. Langmuir 模型

Langmuir 吸附理论假设吸附剂表面存在均匀分布的具有相同吸附能力的吸附位, 且只



彩图 1-4

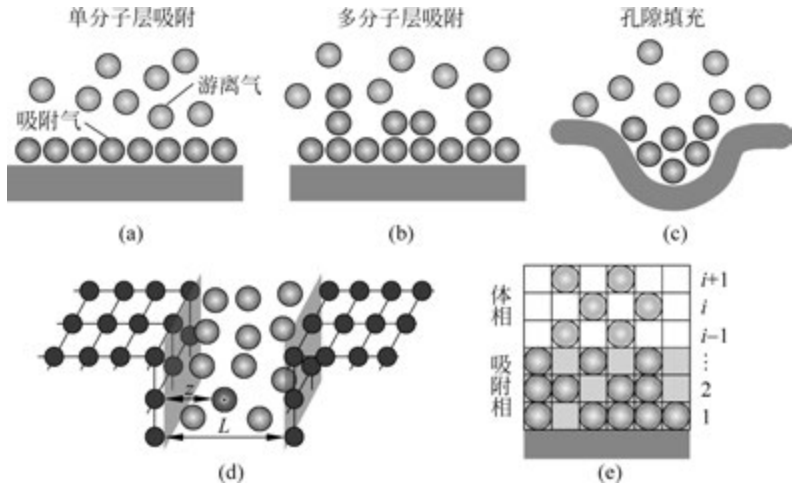


图 1-4 页岩中气体吸附行为及吸附模型

(a) Langmuir 模型; (b) BET 模型; (c) D-R 模型; (d) SLD 模型; (e) OK 模型

能形成一个吸附层。Langmuir 模型的过剩吸附表达式^[72]如式(1-4)所示。

$$n_{ex} = n_L \frac{p}{p_L + p} \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_a} \right) \quad (1-4)$$

式中： n_L 为 Langmuir 体积； p 为吸附平衡压力； p_L 为 Langmuir 压力。

2. 超临界 Dubinin-Redushkevich (SDR) 模型

Dubinin^[112] 利用 Polyanyi 势能理论, 将吸附势能的概念引入孔隙吸附研究中, 提出了一种微孔体积填充理论。该理论认为, 气体在吸附剂内部的吸附行为是孔隙填充而不是表面覆盖。但该模型的参数中涉及饱和蒸气压, 而气体在超临界态不存在饱和蒸气压, 导致该模型只能描述低压气体吸附。Sakurovs^[113] 通过利用吸附相密度代替饱和蒸气压的方法将该模型推广到超临界条件下, SDR 模型过剩吸附表达式^[114]如式(1-5)所示。

$$n_{ex} = n_0 \exp \left\{ -D \left(\ln \left(\frac{\rho_a}{\rho_b} \right) RT \right)^2 \right\} \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_a} \right) \quad (1-5)$$

式中： n_0 为 SDR 模型得到的饱和吸附量； D 为吸附常数。

3. Ono-Kondo (OK) 模型

OK 模型基于晶格密度泛函理论建立^[115], 既可以表征单分子层吸附又可以表征多分子层吸附, 其将每一个吸附层如同网格一样均匀地分成若干个吸附位, 每个吸附位只能吸附一个气体分子。根据过剩吸附的定义, OK 模型过剩吸附表达式^[116]如式(1-6)所示。

$$n_{ex} = C \sum_{i=1}^{n_a} (x_i - x_b) \quad (1-6)$$

式中： C 为固体表面吸附位数量； n_a 为吸附层数； x_i 为第 i 层吸附分子的摩尔分数； x_b 为体相分子的摩尔分数。

4. 简化局部密度 (SLD) 模型

由 Rangarajan 等^[117] 提出的 SLD 模型采用平均场方法模拟裂缝状孔隙中的气体吸附,

同时考虑了流体-流体和流体-固体相互作用。根据过剩吸附的定义,SLD模型过剩吸附表达式^[118]如式(1-7)所示。

$$n_{\text{ex}} = \frac{A}{2} \int_{\frac{3\sigma_{\text{ff}}}{8}}^{L - \frac{3\sigma_{\text{ff}}}{8}} (\rho(z) - \rho_b) dz \quad (1-7)$$

式中: A 为孔隙比表面积; L 为孔隙宽度; σ_{ff} 为吸附气体的分子直径; $\rho(z)$ 为孔隙中的气体密度分布,它是储层条件、气体性质和页岩物性的函数; z 表示气体分子与孔壁上碳分子的距离。

大量专家学者采用上述模型描述了不同条件下页岩中气体吸附等温线。Chareonsuppanimit等^[85]进行了高压下 N_2 、 CH_4 和 CO_2 在页岩中的吸附实验,并利用 SLD 模型对数据进行拟合,认为 SLD 模型可以很好地拟合高压下页岩中的气体吸附实验数据。Qajar 等^[119]将晶格 DFT 模型扩展到柱形和球形,对模型的表面能项进行了修正,描述了不同孔径和几何形状的孔隙中 N_2 的吸附等温线,确定了页岩和煤的孔隙几何形状。周尚文等^[120]基于 OK 模型探讨了页岩气超临界吸附机理,认为页岩气吸附机理为单分子层吸附,不可能是双层或多分子层吸附。盛茂等^[121]将单分子层吸附假设的 Langmuir 模型和微孔填充假设的 D-A 模型相结合,提出了适用于表征页岩气超临界吸附特征的 DA-Langmuir 等温模型。Zhou 等^[122]提出了一种修正的 BET 模型,用密度代替压力来研究页岩中超临界 CH_4 吸附机理。这个模型的一个关键优点是它可以计算吸附层数,使其研究页岩气吸附机理的实验分析成为可能。拟合结果表明,吸附层数范围为 1.79~2.42,平均值为 2.12,近似为双层吸附机制。Qi 等^[90]利用 SLD 模型研究了页岩孔隙中气体的势能和密度分布,然后根据气体密度分布得到的吸附相密度计算绝对吸附量,并认为将吸附相密度视为一个固定值是不合理的。吸附相密度随压力的增大而增大,随温度和孔径的增大而减小。Wu 等^[34]研究了 Langmuir 模型、SDR 模型和 SLD 模型,预测页岩中 CH_4 和 CO_2 高压吸附的可行性,发现在预测较高压力下的绝对吸附时,采用固定吸附相密度是不合理的。与 SLD 模型相比,Langmuir 模型和 SDR 模型略微低估了 CH_4 的绝对吸附量,严重高估了 CO_2 的绝对吸附量。Wu 等^[123]采用多分子层吸附假设的 OK 模型,讨论了吸附层数量对绝对吸附量预测的影响。在纯组分气体吸附模型基础上,专家学者们还扩展出适用于表征混合气体的吸附模型。Mohammad 等^[124]基于 SLD 模型构建了多组分混合气体吸附模型,可用于预测纯气体和混合气体在煤中的吸附行为,其预测结果的平均偏差在实验误差范围的 3 倍以内。Sudibandriyo 等^[125]利用从纯气体吸附得到的 OK 模型参数,对选定的多组分吸附系统进行混合气体吸附预测。Pang 等^[126]基于 SLD 模型的计算流程,采用页岩中 CH_4 和 CO_2 单组分吸附数据预测 CH_4/CO_2 二元混合气体的吸附等温线。

目前,学者过于看重吸附模型对过剩吸附曲线的回归结果的准确性,而往往忽略真实吸附量的回归结果的可靠性。吸附模型对于过剩吸附曲线可能存在多个解,导致计算出的绝对吸附量与实际情况出现较大偏差。相较于吸附实验仅能测得过剩吸附量这一单一数据,分子模拟可以获取孔隙中气体密度分布、微孔填充吸附行为的绝对吸附量等数据,这些数据可以验证吸附模型的准确性。近年来,部分学者开始将分子模拟结果用于修正吸附模型。2019年,Pang 等^[127]基于 OK 模型采用 GCMC 模拟研究了 CH_4 在纳米多孔介质中的吸附行为,分析了不同尺寸纳米孔中的过剩吸附曲线,并用 GCMC 模拟得到的密度分布对纳米

孔介质中的吸附模型进行表征。同年, Pang 等^[128]基于 OK 模型构建了不同尺寸微孔中 CH_4 的多分子层吸附模型, 对 GCMC 模拟结果进行回归取得较好的一致性。Pang 等^[129]提出了一种扩展的 SLD 模型, 以圆形孔隙几何形状表征页岩纳米孔隙中的吸附等温线和密度分布。这种扩展使得与 SLD 模型相关的孔隙结构与页岩干酪根中的圆柱形微孔和中孔兼容。Miao 等^[130]基于有机质狭缝孔隙中 CO_2 吸附模拟结果修正了 SLD 模型, 使其能快速准确计算出不同尺寸有机质孔隙中 CO_2 的储存密度。

综上所述, 学者们已经建立和完善了多种吸附模型, 用于描述气体在页岩中的吸附行为。然而, 大多数模型没有考虑到页岩的微观结构特性, 或者将页岩孔隙结构过于简化, 无法准确反映页岩基质的非均质性。这导致现有模型无法有效地描述页岩基质中物质组成和孔径分布所引起的复合吸附行为。此外, 目前研究中过多地注重吸附模型对过剩吸附曲线的表征能力, 而忽视或无法验证计算得到的绝对吸附量的准确性。因此, 仍然需要进一步探索新的方法和模型, 以更好地理解 and 描述页岩中气体的吸附特性。

1.4 页岩储层封存 CO_2 研究现状

CO_2 在页岩储层中的封存涉及 5 种主要机理, 即构造封存、吸附封存、残余封存、溶解封存和矿化封存^[26], 如图 1-5 所示。构造封存是指 CO_2 在构造圈闭或者上覆盖层作用下以游离态储存在页岩储层的孔裂隙中, 是被广泛使用的物理封存机理之一^[131-132]。本书将构造封存称为静态封存。吸附封存是指 CO_2 通过分子间作用力吸附在页岩孔隙表面的现象, 其储存 CO_2 密度较静态封存有明显提升, 是深部煤层主要的 CO_2 封存机理之一^[133-135]。残余封存指 CO_2 在运移过程中由于润湿性差异和毛细管力作用不能通过孔隙, 以残余气体的形式封存。溶解封存是指溶解在储层水中的 CO_2 , 其溶解量受储层温度、压力和盐度等因素控制。残余封存和溶解封存是咸水层与低渗透含水层中最重要的 CO_2 封存机理^[136-138]。矿化封存则是在溶解封存基础上形成碳酸溶液, 改变储层水的 pH, 导致 Ca^+ 、 Mg^+ 和 Na^+ 等金属阳离子的浓度增加。这些离子与 CO_2 和 H_2O 反应形成稳定的碳酸盐矿物沉淀, 该过程通常需要数百年, 是最稳定的 CO_2 封存方式^[139]。可以发现, 残余、溶解和矿化三种封存机理都需要在页岩储层有大量水分的基础上才能实现。

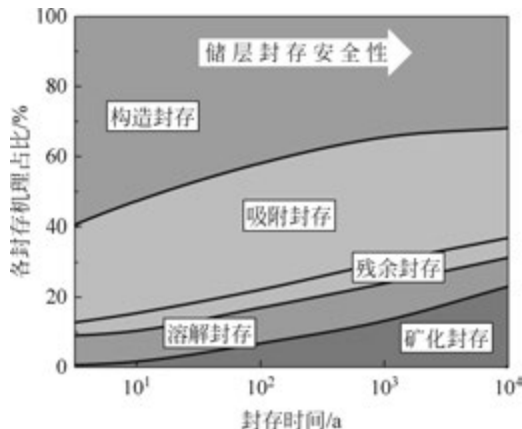


图 1-5 CO_2 在页岩储层中的 5 种封存机理



彩图 1-5

目前,页岩储层的 CO_2 地质封存主要是在煤层的 CO_2 地质封存基础上研究的,两者之间有很多相似之处^[140]。其中,吸附封存是煤和页岩储层区别于其他地质封存的封存机理,凭借页岩复杂的孔隙结构和高比表面积,页岩能通过吸附作用固定 CO_2 。据统计数据显示,页岩气中高达 80% 为吸附气,这表明页岩储层具有吸附大量 CO_2 的潜力。此外,压裂处理后的页岩储层形成了复杂的裂缝网络^[13],为 CO_2 的静态封存提供了可观的储存空间。因此,吸附封存和静态封存被视为美国能源部国家能源技术实验室推荐的用于计算页岩储层 CO_2 封存量的两种主要封存机理,表达式如式(1-8)所示^[141]。

$$G_{\text{CO}_2} = V_e [\rho_{\text{CO}_2} \varphi E_\phi + \rho_{\text{sCO}_2} (1 - \varphi) E_s] \quad (1-8)$$

$$V_e = A_t E_A h_g E_h \quad (1-9)$$

式中, G_{CO_2} 为页岩储层的 CO_2 封存量; V_e 为储层的有效体积; A_t 为储层总面积; h_g 为储层厚度; E_A 表示可用于封存 CO_2 的储层有效面积比例(即面积效率因子); E_h 表示可用于封存 CO_2 的有效储层厚度比例(即厚度效率因子); φ 为储层孔隙度; ρ_{CO_2} 为游离态 CO_2 在储层条件下的密度; ρ_{sCO_2} 为吸附态 CO_2 的密度; E_ϕ 表示游离态 CO_2 的效率因子; E_s 表示吸附态 CO_2 的效率因子。

Azenkeng 等^[142]提出了一个基于图像的体积方程,用于估计富含有机质的页岩储层的 CO_2 封存资源潜力,通过基于高分辨率 FE-SEM 页岩图像推导效率因子表达式,扩展了美国能源部的方法。Ma 等^[143]在美国能源部的计算方法基础上补充了含水条件下吸附相的效率因子。Chen 等^[144-145]提出了一种基于油气井数据评价枯竭页岩气储层 CO_2 封存潜力的方法,该方法由三线性流动模型推导出,考虑了裂缝导流能力、裂缝数量、裂缝长度、内部渗透率和井筒长度等工程参数对 CO_2 封存潜力的影响。Myshakin 等^[29]在含有裂缝的页岩储层模拟 CO_2 封存,将静态封存和吸附封存作为页岩中 CO_2 储存的两种机制,用 Langmuir 模型描述吸附能力进行了数值模拟。结果表明通过吸附储存的 CO_2 量平均约为静态储存 CO_2 量的 26%。Ansari 等^[146]提出一种快速变压吸附模拟模型估算页岩气地质储量和 CO_2 储存潜力,结果表明,分压和竞争吸附以互补的方式提高页岩气产量,并揭示了 CH_4 生产和 CO_2 储存之间的重要权衡。韩思杰^[140]以吸附封存为主导,结合静态封存、溶解封存建立无烟煤储层 CO_2 封存量计算方法模型。代旭光^[147]运用超临界 CO_2 -水-岩相互作用实验与分子反应动力学模拟相结合,从微观孔隙结构、元素溶滤以及碳酸盐沉淀等方面解释了溶解、吸附和矿化机制对 CO_2 封存的地质意义。

综上所述,页岩储层 CO_2 封存机理中,吸附封存和静态封存在短期封存上占主导地位。但目前的研究更注重页岩储层天然和人造裂缝中 CO_2 静态封存的评价和量化。对于吸附封存的表征仅为简单的吸附参数,没有充分考虑页岩基质对 CO_2 的吸附作用。

1.5 本书的主要内容

本书围绕非均质页岩基质中 CO_2 吸附作用的定量表征这一关键科学问题展开系统的研究。利用分子模拟方法,研究了非均质页岩纳米孔隙中 CO_2 吸附行为以及 CO_2/CH_4 竞争吸附行为,分别探讨了孔隙尺寸限制对吸附行为的影响机制、有机质和无机矿物与气体之间的固-气作用机制,以及孔隙非均质性对 CO_2/CH_4 吸附选择性的影响机制。采用简化局

部密度理论和晶格密度泛函理论结合分子模拟结果,分别建立了表征孔隙尺寸限制的微孔填充吸附模型和多种固-气作用机制的非均质孔隙表面多分子层吸附模型。在单组分气体吸附模型基础上,扩展出 CO_2/CH_4 多组分气体吸附模型;通过考虑超临界 CO_2 作用下页岩微观结构演化,开展岩心尺度页岩吸附 CO_2 实验,以获取具有完整孔隙结构的页岩中 CO_2 吸附曲线。考虑页岩孔径分布和物质组成,利用上述构建的吸附模型表征全尺寸孔径分布页岩中 CO_2 吸附曲线,将微观尺度纳米孔隙中 CO_2 吸附行为与宏观页岩吸附 CO_2 特性相关联。最后,提出以吸附封存为主的页岩基质封存 CO_2 量化方法,实现对非均质页岩基质中 CO_2 封存量的定量表征。

第2章

孔隙尺寸影响的有机孔隙中 CO₂吸附行为及表征模型

页岩中富含大量有机孔隙,是气体吸附的主要场所。在一定的孔隙尺寸范围内,孔壁的吸附势能可以叠加,从而增强孔隙的吸附能力。大量研究表明,在较小的纳米级孔隙中,气体密度在任意位置都显著高于体相密度,形成孔隙填充的吸附行为,亦称为微孔填充。近期研究发现,在微孔中气体密度分布也呈现明显的分层现象,被视为一种特殊的多分子层吸附行为。基于分子模拟方法,本章对有机孔隙中的气体多分子层吸附行为展开研究,旨在揭示由孔隙尺寸控制的有机孔隙中气体多分子层吸附特性,构建能表征不同孔隙尺寸的有机孔隙气体吸附模型。

2.1 不同尺寸有机孔隙中 CO₂ 吸附行为的分子模拟

2.1.1 有机孔隙与 CO₂ 的分子模型

页岩中有机孔隙由于酪根贡献,但酪根结构较为复杂,在模拟过程中需要大量计算。为减少计算量,目前研究中广泛采用结构相对简单的石墨烯结构代替结构复杂的酪根结构^[127-128,148]。本书采用石墨烯结构构建有机孔隙分子模型,研究不同孔隙尺寸中 CO₂ 的吸附行为。根据以往的研究,页岩主要的孔隙类型为狭缝型^[149],本书将有机孔隙形状简化为狭缝型,孔隙尺寸通过孔隙宽度进行量化表征,如图 2-1 所示。

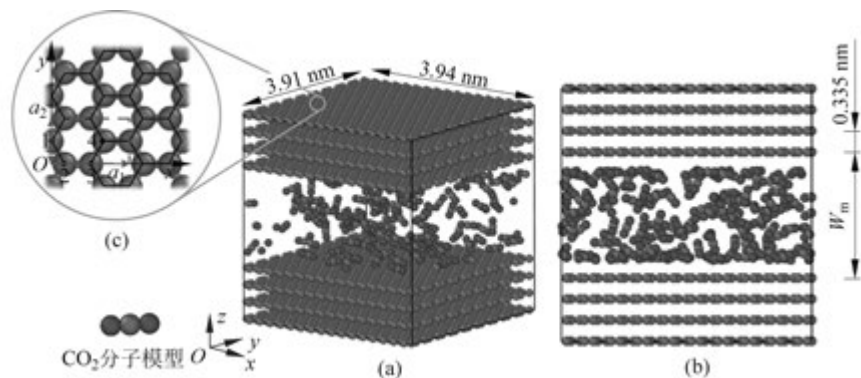


图 2-1 有机孔隙与 CO₂ 的分子模型示意

(a) 有机孔隙分子模型; (b) 侧视图; (c) 石墨烯结构



彩图 2-1

有机孔壁为四层石墨烯片层结构,每层石墨烯层间间距为 $0.335 \text{ nm}^{[150]}$,石墨烯层的长宽均近似等于 4 nm ,孔壁厚度大于 1 nm ,能有效隔绝孔壁两侧分子间的相互作用。单层四原子石墨烯晶胞的晶格常数为 0.142 nm 的碳-碳键长,基本向量和基本原子的位置如下: $a_1(0.3,0,0)$ 、 $a_2(0,0.173,0)$ 、 $a_3(0,0,0.236)$ 、 $1(0,0,0)$ 、 $2(0.017,0.05,0)$ 、 $3(0.05,0.05,0)$ 、 $4(0.068,0,0)$ 。上下平行的两块孔壁之间的距离为上下与气体接触的原子之间的垂直距离,孔隙的建模宽度(W_m)分别为: 0.7 nm 、 1 nm 、 1.5 nm 、 2 nm 、 4 nm 、 6 nm 。孔隙结构特征对于准确计算气体吸附量至关重要,采用 Poreblazer v4.0 程序^[151],并以氦气作为分子探针,测量孔隙模型的孔隙结构特征。表 2-1 为有机孔隙分子模型的孔隙结构特征,可以发现分子模型的建模宽度与分子探针测得的有效宽度之间的差值在 $0.331 \sim 0.353 \text{ nm}$,平均值约为 0.339 nm 分子探针测得不同孔隙宽度的分子模型的比表面积结果范围在 $31.213 \sim 31.342 \text{ nm}^2$,均值为 31.294 nm^2 。

表 2-1 有机孔隙分子模型的孔隙结构特征

W_m/nm	有效宽度/nm	比表面积/ nm^2	孔隙体积/ nm^3
0.7	0.365	31.305	5.881
1	0.669	31.328	10.507
1.5	1.147	31.342	18.214
2	1.658	31.213	26.105
4	3.665	31.281	56.842
6	5.664	31.295	87.752

分子力场是描述分子内部和分子之间相互作用的一种数学模型,力场的准确性对计算结果的精度起到至关重要的作用。本研究中纳米孔隙中气体吸附为物理吸附,不涉及化学反应,因此只采用经典力场来描述原子间相互作用,采用短程范德瓦耳斯作用力和长程静电描述粒子间的相互作用^[152],如式(2-1)所示。

$$u(r_{ij}) = u^{\text{LJ}}(r_{ij}) + u^{\text{C}}(r_{ij}) \quad (2-1)$$

$$u^{\text{LJ}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{\text{cutoff}} \\ 0, & r_{ij} > r_{\text{cutoff}} \end{cases} \quad (2-2)$$

$$u^{\text{C}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2-3)$$

式中, $u^{\text{LJ}}(r_{ij})$ 表示粒子*i*和*j*之间的 Lennard-Jones(LJ)势能; $u^{\text{C}}(r_{ij})$ 表示粒子*i*和*j*之间的静电势能; r_{ij} 表示粒子*i*和*j*之间的距离; ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 分别表示粒子间的 LJ 势阱深度和距离参数;截断半径 r_{cutoff} 为 1.4 nm ; q_i 和 q_j 分别表示粒子*i*和*j*的电荷; ϵ_0 是真空介电常数,静电力随距离的增加衰减较慢,不适合直接进行势能截断,通常采用一些近似的算法来减少计算量。

本书采取粒子-粒子/粒子-网格 (particle-particle/particle-mesh, PPPM) 算法^[153]进行长程作用计算,精度为 10^{-4} 。

本研究中 CO_2 分子采用全原子力场 TraPPE-EH 描述^[154],该力场中 CO_2 分子内的键长和键角分别为 0.116 nm 和 180° ,在模拟过程中 CO_2 分子被视为刚体。计算原子间的势

能参数时均采用 Lorentz-Berthelot(LB)混合规则^[155]。本章分子模拟过程中涉及的粒子力场参数^[156]如表 2-2 所示。

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad (2-4)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (2-5)$$

式中, σ_{ii} 和 σ_{jj} 分别表示粒子 i 和 i 之间、粒子 j 和 j 之间的 LJ 距离参数; ϵ_{ii} 和 ϵ_{jj} 分别表示粒子 i 和 i 之间、粒子 j 和 j 之间的 LJ 势阱深度。

表 2-2 有机孔隙和 CO₂ 结构粒子的力场参数

粒子类型	摩尔质量/(g/mol)	σ /nm	ϵ /(kcal/mol)	电荷量/ e
C	12.011	0.340	0.0556	0.00
CO ₂ -C	12.011	0.280	0.0537	+0.70
CO ₂ -O	15.999	0.305	0.1570	-0.35

2.1.2 模拟方法

本研究采用 GCMC 分子模拟方法,研究不同孔隙尺寸有机孔隙中 CO₂ 吸附行为。GCMC 是一种随机的分子模拟方法,在恒化学势、恒体积、恒温度的体系(即 μ VT 系综)中粒子尝试以下 3 种运动^[96]:

(1) 体系粒子数不变时粒子尝试移动,接受概率为

$$P_{\text{acc}}(S \rightarrow S') = \min \left\{ 1, \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (U(S'^N) - U(S^N)) \right] \right\} \quad (2-6)$$

(2) 体系中粒子位置不变时尝试插入粒子,接受概率为

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N+1) = \min \left\{ 1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (\mu - U(N+1) + U(N)) \right] \right\} \quad (2-7)$$

(3) 体系中粒子位置不变时尝试删除粒子,接受概率为

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N-1) = \min \left\{ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (\mu + U(N-1) - U(N)) \right] \right\} \quad (2-8)$$

式中: P_{acc} 为接受概率; S 和 S' 分别为粒子移动前后的体系构型; N 为体系中粒子总数; U 为体系的总势能; μ 为粒子源的化学势; V 为体系的体积; Λ 为德布罗意波长。

GCMC 方法被广泛用于模拟气体或溶液在孔隙或固体表面吸附的行为,这种方法允许模拟在给定温度、压力和化学势条件下粒子的吸附和解吸过程,从而研究吸附系统的平衡性质。本研究中 GCMC 模拟通过开源软件大规模原子/分子并行模拟器(large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, LAMMPS)^[157]实现。模拟采用周期性边界条件,通过对系统进行周期性等效扩充以避免由于模拟尺度的限制而对结果造成影响。在模拟过程中,孔隙模型中各个粒子的位置均保持固定,将 CO₂ 分子视为刚体,分子内键长键角均固定。整个模拟过程持续 3 ns,前 2 ns 用于体系达到平衡,后 1 ns 对体系中 CO₂ 分子数量和位置进行统计。吸附模拟的体系温度分别设置为 333.15 K、353.15 K、373.15 K、393.15 K 和 413.15 K,吸附压力范围为 0~60 MPa,上述温压条件能覆盖目前绝大部分页岩储层条件^[11,158]。其中,吸附压力通过化学势设置,采用 Widom 方法获得特定温度条件下吸附质

体系密度和压力与化学势的对应关系^[159]。通过给定一系列的化学势,得到对应的 CO₂ 压力和密度,拟合化学势和压力的关系曲线,并对比美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology,NIST)标准物性数据库的 CO₂ 数据,验证力场准确性,结果如图 2-2 所示。

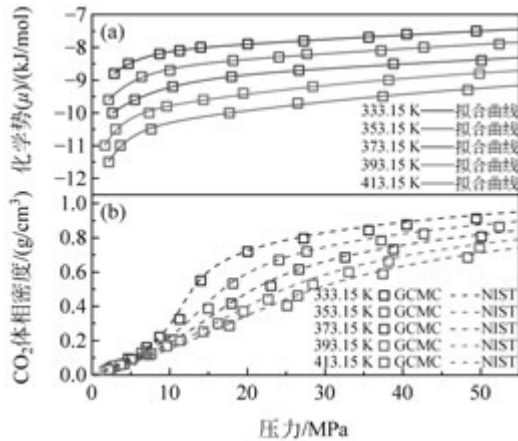


图 2-2 CO₂ 化学势验证以及化学势与压力的关系
(a) 化学势; (b) 密度

2.1.3 过剩吸附量计算方法

由于实验技术的限制,目前实验室吸附试验中得到的吸附等温线均为过剩吸附等温线。学者们更注重通过研究过剩吸附等温线来表征实际吸附量(即绝对吸附量)。在 GCMC 模拟中,过剩吸附量采用式(2-9)计算^[128]。

$$n_{\text{ex}} = \frac{N_{\text{GCMC}}/N_{\text{A}} - \rho_{\text{b}}V_{\text{p}}}{A} \quad (2-9)$$

式中: N_{GCMC} 为模拟最后 1 ns 统计到的体系中 CO₂ 分子总数的平均值; N_{A} 为阿伏伽德罗常量, $N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; A 和 V_{p} 分别为孔隙模型的比表面积和孔隙体积; ρ_{b} 为给定条件下 CO₂ 的体相密度。

在本书中,吸附平衡压力是根据体系温度和孔隙中间游离相中 CO₂ 密度对照 NIST 中的数据确定的。由于微孔中气体均为吸附气不存在游离相,吸附平衡压力采用相同化学势的 $W_{\text{m}} \geq 4 \text{ nm}$ 有机孔隙中体相密度对应的压力。

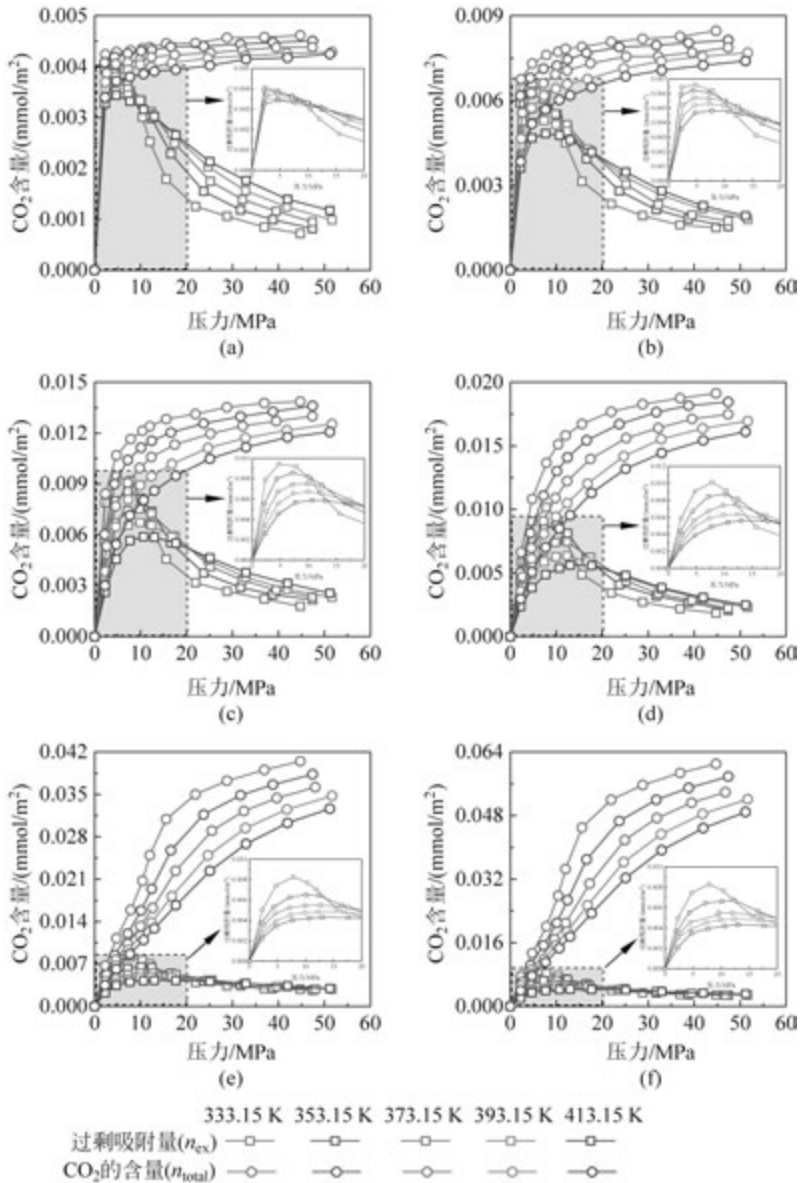
2.2 不同尺寸有机孔隙中 CO₂ 吸附行为

2.2.1 孔隙尺寸对 CO₂ 吸附曲线的影响

图 2-3 为温度范围 333.15~413.15 K 条件下不同尺寸有机孔隙中 CO₂ 含量和过剩吸附量随压力变化的情况,图 2-3(a)~(f)中 W_{m} 依次为 0.7 nm、1 nm、1.5 nm、2 nm、4 nm 和 6 nm。



彩图 2-2

图 2-3 不同尺寸有机孔隙 CO₂ 的含量和过剩吸附量

(a) $W_m = 0.7$ nm; (b) $W_m = 1$ nm; (c) $W_m = 1.5$ nm; (d) $W_m = 2$ nm; (e) $W_m = 4$ nm; (f) $W_m = 6$ nm

可以发现,当孔隙比表面积一定时,孔隙中 CO₂ 含量随着温度降低、压力增加和孔隙尺寸增大呈正相关增加。相反,孔隙尺寸越小,孔隙中 CO₂ 含量对温度和压力变化越不敏感。随着压力增加,过剩吸附等温线最初迅速上升,达到峰值后逐渐下降。温度越高,过剩吸附曲线的峰值越小,对应达到峰值的压力越高。此外,值得注意的是在较低温度下曲线达到峰值后急剧下降程度更为明显,不同温度条件下过剩吸附等温线出现交叉现象。这一现象源于不同温度条件下,随着压力增加,吸附相密度和体相密度增加速率的差异。

为了进一步探究有机孔隙中 CO₂ 过剩吸附曲线的特征及其与孔隙尺寸、压力等参数的



彩图 2-3

内在联系,利用分子模拟获取了不同条件下孔隙中 CO_2 密度分布曲线,以温度 373.15 K 为例,如图 2-4 所示。从图 2-4(a) 可以发现,不同尺寸的有机孔隙中 CO_2 过剩吸附曲线趋势各异,随着孔隙尺寸的增加,过剩吸附量呈先增加后减少趋势, $W_m \geq 4 \text{ nm}$ 后过剩吸附曲线形态保持稳定。孔隙越窄,孔壁之间的吸附势重叠越明显,从而导致吸附势越高。然而,这也导致孔隙内吸附相体积的减小,即吸附位数量减少,从而导致吸附量无法得到有效的增加,如图 2-4(a) 中 A 区域所示。图 2-4(b) 为 A 区域 $W_m = 0.7 \text{ nm}$ 和 $W_m = 1 \text{ nm}$ 的 CO_2 密度分布, $W_m = 0.7 \text{ nm}$ 的孔隙中 CO_2 密度峰值极高,但由于孔隙尺寸的限制,只存在一个密度峰,这意味着在孔隙内只形成了一个吸附层。而 $W_m = 1 \text{ nm}$ 孔隙内 CO_2 密度峰虽然相对较小,但形成了两个吸附层,有效地增加了孔隙内吸附 CO_2 分子的数量。随着孔隙尺寸的增加, $W_m = 1.5 \text{ nm}$ 和 $W_m = 2 \text{ nm}$ 孔隙中 CO_2 的过剩吸附量显著增加(图 2-4(a) 中 B 区域)。从图 2-4(c) 可以看出,在 $W_m = 1.5 \text{ nm}$ 和 $W_m = 2 \text{ nm}$ 的孔隙内,分别形成了 3 个和 4 个吸附层, CO_2 密度远高于体相密度。此外,当 $W_m = 4 \text{ nm}$ 时,孔隙中间区域存在游离相, CO_2 密度峰值也小于微孔的。当孔隙宽度达到中孔范围时,孔隙两壁之间的吸附势重叠可以忽略不计,孔隙尺寸不再影响过剩吸附量。这解释了在 $W_m = 4 \text{ nm}$ 和 $W_m = 6 \text{ nm}$ 孔隙中观察到的几乎相同的过剩吸附曲线,且 CO_2 过剩吸附量小于 $W_m = 1.5 \text{ nm}$ 和 $W_m = 2 \text{ nm}$ 孔隙的情况。当压力超过 25 MPa 时,可以观察到中孔对 CO_2 的过剩吸附大于微孔(图 2-4(a) 中 C 区域)。从图 2-4(d) 中高压条件下 $W_m \geq 2 \text{ nm}$ 孔隙单侧 CO_2 密度分布可以发现,中孔表面出现了第三个密度峰,吸附层数达到 3 层,但微孔中的 CO_2 密度曲线仍表现为两个密度峰。同时,高压条件下两者密度峰值近似相等。结果表明,高压条件下孔隙表面吸附层数量是控制过剩吸附量的关键因素,由于孔隙尺寸的限制,高压下孔隙尺寸较小的微孔中 CO_2 过剩吸附量会小于中孔的。

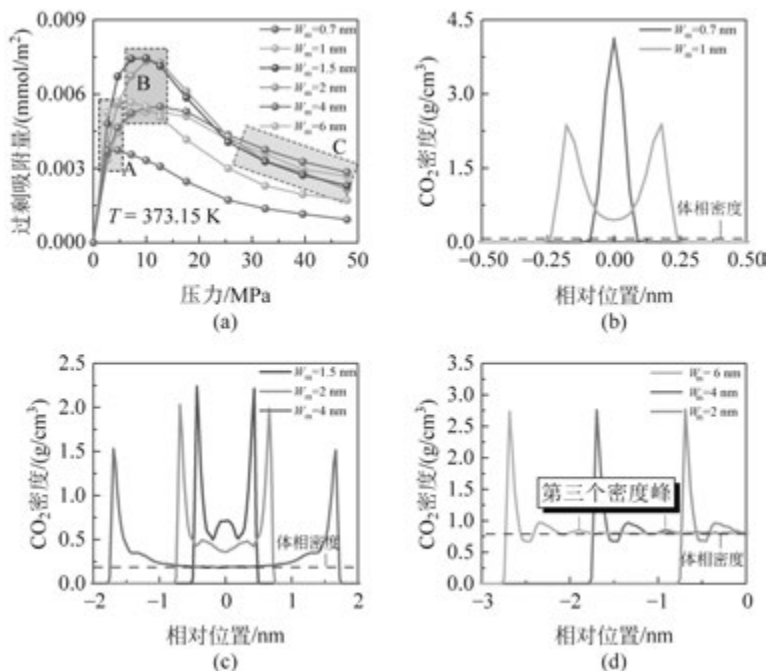


图 2-4 孔隙尺寸限制对有机孔隙中 CO_2 吸附行为的影响

(a) 过剩吸附曲线; (b) A 区域密度分布; (c) B 区域密度分布; (d) C 区域密度分布



彩图 2-4

2.2.2 孔隙尺寸对 CO₂ 密度分布的影响

图 2-5 为在不同温度和压力条件下有机孔隙中 CO₂ 密度分布。对比图 2-5(a)和(b)可以看出,温度仅影响 CO₂ 密度峰值,并不改变孔隙内的 CO₂ 密度分布。随着孔隙尺寸的增加,微孔中 CO₂ 密度曲线的峰数从 1 个增加到 4 个。这些密度峰值均高于 CO₂ 体相密度,符合孔隙填充吸附行为。在高压条件下,CO₂ 在中孔中表现出多分子层吸附特征,靠近孔壁的 CO₂ 密度分布呈现出 3 个峰值,且距离孔壁越远,峰值越低。如图 2-5(c)所示,在 CO₂ 临界压力以下,CO₂ 密度分布曲线高于体相密度的区域范围更宽。虽然在该区域没有出现密度峰,但该地区符合吸附相的定义。上述模拟结果表明,温度变化不会改变有机质孔隙中 CO₂ 吸附行为。低压条件下 CO₂ 在孔隙表面的吸附相范围可能大于高压情况。

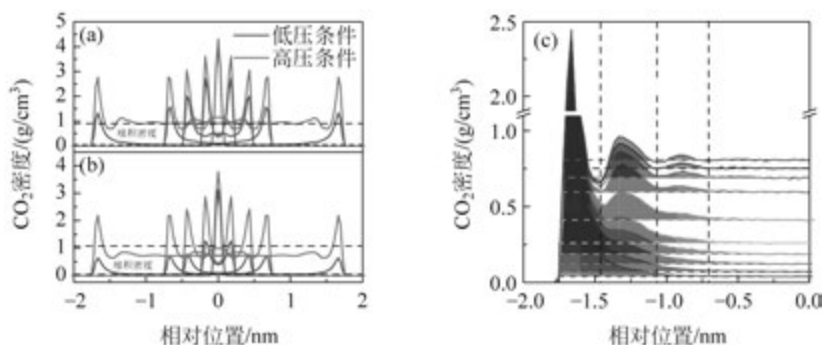


图 2-5 不同温度条件下压力对有机孔隙中 CO₂ 密度分布的影响

(a) 333.15 K; (b) 413.15 K; (c) 373.15 K

此外,研究发现孔隙尺寸会限制密度分布曲线峰的数量。因此,我们绘制了 W_m 在 2.25~3 nm 范围内孔隙中单侧 CO₂ 密度分布曲线,如图 2-6 所示。可以发现, W_m 在 2.5~2.75 nm,孔隙中间位置出现了游离相。 $W_m=2.5$ nm 时(有效孔径约 2.16 nm),孔隙内存在 6 个吸附层且不存在游离相,该孔隙尺寸可视为孔隙填充吸附行为的极限孔隙尺寸。

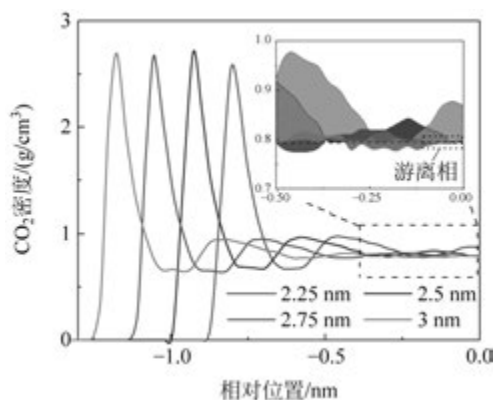


图 2-6 有机孔隙中单侧 CO₂ 密度分布 ($2.25 \text{ nm} \leq W_m \leq 3 \text{ nm}$)



彩图 2-5



彩图 2-6

2.3 简化局部密度模型表征不同尺寸有机孔隙中 CO₂ 吸附行为

2.3.1 简化局部密度模型

GCMC 模拟方法可以准确表征不同条件下 CO₂ 在纳米级孔隙中的吸附行为。然而,分子模拟也有其局限性,如高计算成本和时间成本。与分子模拟相比,吸附模型更适合工程规模的应用。简化局部密度(SLD)模型是一种平均场模型^[117],结合气体状态方程和势能函数来描述气体在狭缝形孔隙内的吸附行为。SLD 模型的优势在于模型中势能函数的方程考虑的孔隙尺寸,能反映出不同孔径大小微孔中孔隙两壁的势能叠加作用的强弱,更适合表征孔隙尺寸对气体吸附行为的影响。此外,气体状态方程能更准确描述 CO₂ 的超临界状态性质。因此,本章采用 SLD 模型拟合不同尺寸有机孔隙中 CO₂ 过剩吸附等温线,研究 SLD 模型表征不同尺寸的有机孔隙中 CO₂ 吸附行为的可行性。

图 2-7 是 SLD 模型示意,SLD 模型假设孔隙为两条平行的光滑狭缝,吸附质分子和吸附剂分子均为球形。SLD 模型的构建基于三个假设条件:①靠近孔隙表面的任何一点的化学势都等于体相化学势;②孔隙表面上任何一点的化学势是流体-流体和流体-固体相互作用的总和;③在任意点 z 处的流体-固体相互作用与该点或该点周围的温度和分子数无关。

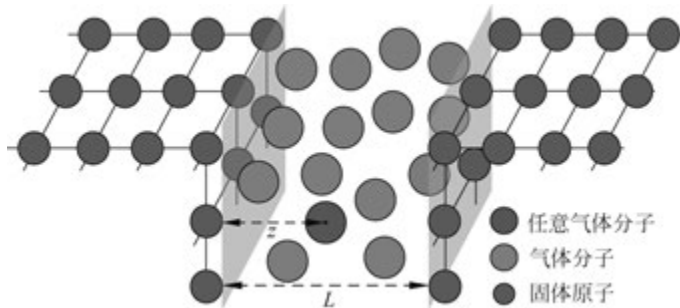


图 2-7 SLD 模型示意

根据假设条件①,孔内任何吸附分子的化学势等于吸附物-吸附物和吸附物-吸附剂之间相互作用的总和。在任意位置 z 处,吸附质分子的化学势等于它们在体相中的化学势,可以表示为

$$\mu(z) = \mu_{fs}(z) + \mu_{ff}(z) = \mu_{\text{bulk}} \quad (2-10)$$

式中: z 为气体分子与固体表面的距离,如图 2-7 所示; $\mu(z)$ 为“ z ”位置流体的化学势;下标“fs”为流体与固体的相互作用;下标“ff”为流体与流体的相互作用;下标“bulk”为体相化学势。

μ_{bulk} 和 μ_{ff} 可通过逸度形式表示为

$$\mu_{\text{bulk}} = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{f_{\text{bulk}}}{f_0} \right) \quad (2-11)$$



彩图 2-7

$$\mu_{ff}(z) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{f_{ff}(z)}{f_0} \right) \quad (2-12)$$

式中：下标“0”为任意参考状态； R 为气体常数，取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； f_{bulk} 为流体体相逸度； $f_{ff}(z)$ 为“ z ”位置处流体与流体相互作用的逸度。

“ z ”位置处流体与固体之间相互作用的化学势 $\mu_{fs}(z)$ 可表示为

$$\mu_{fs}(z) = N_A [\psi^{fs}(z) + \psi^{fs}(L-z)] \quad (2-13)$$

式中： N_A 为阿伏伽德罗常量，取 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ； L 为孔隙两侧表面之间的距离，本书中 $L = W_m - 0.335$ ； $\psi^{fs}(z)$ 和 $\psi^{fs}(L-z)$ 分别表示孔隙中 z 点处流体分子与左侧和右侧孔壁之间的相互作用势能。

将式(2-11)~式(2-13)代入式(2-10)中可得到 SLD 模型中吸附平衡方程

$$f_{ff}(z) = f_{\text{bulk}} \exp \left(- \frac{\psi^{fs}(z) + \psi^{fs}(L-z)}{k_B T} \right) \quad (2-14)$$

式中： k_B 为玻耳兹曼常数，取 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

通过势能模型和气体状态方程，求解上述吸附平衡方程即可得到孔隙内气体密度分布，表征气体吸附行为，求解基本思路如图 2-8 所示。SLD 中的两个主要简化可以描述如下：在计算 z 点的热力学性质时，使用单个密度值 $\rho(z)$ 作为“局部”平均值，忽略 z 点附近的密度梯度，这种近似称为局部密度近似。此外，在计算化学势时，应用平均场理论，该理论使用平均势而忽略狭缝内的局部波动。

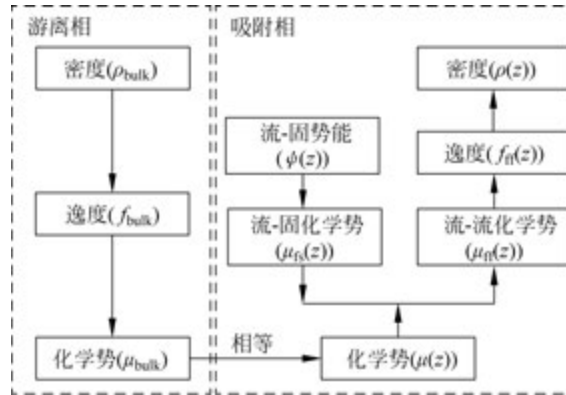


图 2-8 SLD 模型求解流程示意

流体-固体势能采用 Lee 的 10-4 势能模型表征^[160]：

$$\psi^{fs}(z) = 4\pi\rho_{\text{atoms}}\epsilon_{fs}\sigma_{fs}^2 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma_{fs}}{z + \frac{\sigma_{ss}}{2}} \right)^{10} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \left(\frac{\sigma_{fs}}{z + \frac{\sigma_{ss}}{2} + (i-1)\sigma_{ss}} \right)^4 \right] \quad (2-15)$$

式中： ρ_{atoms} 为碳原子密度，取 38.2 nm^{-2} ； ϵ_{fs} 和 σ_{fs} 分别为流体-固体之间的相互作用能和流体分子与固体原子之间的有效距离。本节中， ϵ_{ss} 和 σ_{ss} 分别为碳原子之间的作用能和有效距离； ϵ_{ff} 和 σ_{ff} 分别为 CO_2 分子之间的作用能和有效距离，同样采用 LB 混合规则计算。

采用 Peng-Robinson(P-R)状态方程^[161]计算游离相和吸附相的逸度，根据 P-R 状态方

程,体相密度可由式(2-16)计算:

$$\frac{p}{\rho_{\text{bulk}}RT} = \frac{1}{1 - b\rho_{\text{bulk}}} - \frac{a(T)\rho_{\text{bulk}}}{RT[1 + (1 - \sqrt{2})b\rho_{\text{bulk}}][1 + (1 + \sqrt{2})b\rho_{\text{bulk}}]} \quad (2-16)$$

式中: ρ_{bulk} 为气体体相密度; p 和 T 分别为压力和温度; R 为气体常数,取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; a 和 b 分别为吸引力参数和范德瓦耳斯协体积,通过式(2-17)和式(2-18)计算。

$$a(T) = \frac{0.45735\alpha(T)R^2T_c^2}{p_c} \quad (2-17)$$

$$b = \frac{0.077796RT_c}{p_c} \quad (2-18)$$

式中: T_c 和 p_c 分别为气体的临界温度和临界压力; $\alpha(T)$ 项通过 Gasem 等^[162] 提出的方程式(2-19)计算。

$$\alpha(T) = \exp[(2.0 + 0.8145(T/T_c)) \cdot (1 - (T/T_c)^{0.134 + 0.508\omega - 0.0467\omega^2})] \quad (2-19)$$

式中: ω 为吸附气体的离心系数。

游离相逸度表达式如下:

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_{\text{bulk}}}{p} &= \frac{b\rho_{\text{bulk}}}{1 - b\rho_{\text{bulk}}} - \frac{a(T)\rho_{\text{bulk}}}{RT(1 + 2b\rho_{\text{bulk}} - b^2\rho_{\text{bulk}}^2)} - \\ &\ln\left(\frac{p}{RT\rho_{\text{bulk}}} - \frac{pb}{RT}\right) - \frac{a(T)}{2\sqrt{2}\rho_{\text{bulk}}RT} \ln\left[\frac{1 + (1 + \sqrt{2})b\rho_{\text{bulk}}}{1 + (1 - \sqrt{2})b\rho_{\text{bulk}}}\right] \end{aligned} \quad (2-20)$$

同样地,吸附相中气体逸度表达式如下:

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_{\text{ff}}(z)}{p} &= \frac{b\rho(z)}{1 - b\rho(z)} - \frac{a(z)\rho(z)}{RT(1 + 2b\rho(z) - b^2\rho(z)^2)} - \\ &\ln\left[\frac{p}{RT\rho(z)} - \frac{pb}{RT}\right] - \frac{a(z)}{2\sqrt{2}bRT} \ln\left[\frac{1 + (1 + \sqrt{2})b\rho(z)}{1 + (1 - \sqrt{2})b\rho(z)}\right] \end{aligned} \quad (2-21)$$

式中: $\rho(z)$ 为孔隙内位置“ z ”处气体密度; $a(z)$ 为狭缝内位置“ z ”处的流体-流体相互作用参数,Chen 等^[163] 建立了 $a(z)$ 的计算方程,该方程基于狭缝间宽度与分子直径的比值。

Fitzgerald 等^[164] 引入经验参数 Λ_b 对范德瓦耳斯协体积 b 进行校正,协体积对表面附近吸附流体的局部密度有显著影响:

$$b_{\text{ads}} = b(1 + \Lambda_b) \quad (2-22)$$

修正后的孔隙内气体逸度的表达式为

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_{\text{ff}}(z)}{p} &= \frac{b_{\text{ads}}\rho(z)}{1 - b_{\text{ads}}\rho(z)} - \frac{a(z)\rho(z)}{RT(1 + 2b_{\text{ads}}\rho(z) - b_{\text{ads}}^2\rho(z)^2)} - \\ &\ln\left[\frac{p}{RT\rho(z)} - \frac{pb_{\text{ads}}}{RT}\right] - \frac{a(z)}{2\sqrt{2}b_{\text{ads}}RT} \ln\left[\frac{1 + (1 + \sqrt{2})b_{\text{ads}}\rho(z)}{1 + (1 - \sqrt{2})b_{\text{ads}}\rho(z)}\right] \end{aligned} \quad (2-23)$$

将式(2-15)、式(2-16)、式(2-20)、式(2-23)与式(2-14)结合计算孔隙内的气体密度分布 $\rho(z)$ 。采用复合梯形方法对狭缝内的气体密度曲线进行积分,可以计算孔隙内的气体含量。根据过剩吸附量的定义,SLD 模型的过剩吸附表达式为

$$n_{\text{ex}} = \frac{A}{2} \int_{\frac{3}{8}\sigma_{\text{ff}}}^{L - \frac{3}{8}\sigma_{\text{ff}}} (\rho(z) - \rho_{\text{bulk}}) dz \quad (2-24)$$

式中： n_{ex} 为过剩吸附量； A 为狭缝内气体能接触到的孔隙比表面积，表达式中“ $A/2$ ”表示狭缝两侧都对总表面积有贡献。

Fitzgerald 等^[164]给出了式(2-24)积分上下限的有效值：积分下限为 $\frac{3}{8}\sigma_{ff}$ ，对应的积分上限为 $L - \frac{3}{8}\sigma_{ff}$ 。本研究中，SLD模型中待拟合的参数为 A 和 Λ_b ，由于本研究计算的吸附量为单位比表面积的吸附量，因此，参数 A 表示CO₂接触孔隙比表面积的修正系数。其余SLD模型参数具体取值^[34]如表2-3所示。

表 2-3 SLD 模型中参数取值

类 型	参 数	数 值
C	σ_{ss}/nm	0.335
	$(\epsilon_{ss}/k_B)/\text{K}$	28
CO ₂	σ_{ff}/nm	0.394
	$(\epsilon_{ff}/k_B)/\text{K}$	195.2
	T_c/K	304.13
	p_c/MPa	7.377
	ω	0.224

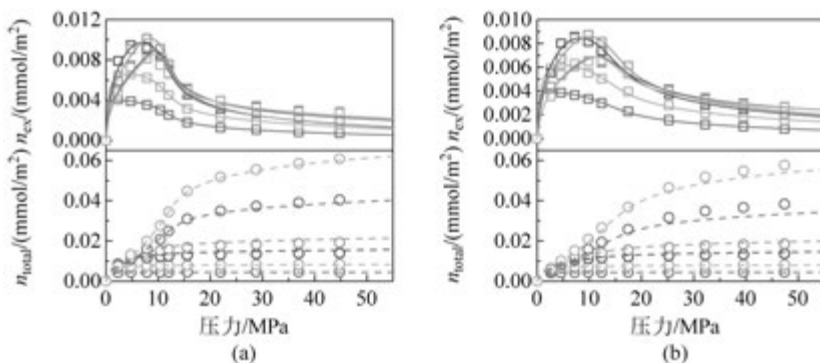
2.3.2 模型拟合结果

采用SLD模型对不同尺寸有机孔隙中CO₂过剩吸附曲线进行拟合，拟合结果如图2-9所示，拟合参数如表2-4所示。此外，通过式(2-25)计算了孔隙中CO₂的含量，其中由于微孔中不存在游离相，微孔中CO₂含量可视为绝对吸附量。采用平均绝对百分误差(%AAD)比较SLD模型计算的CO₂含量与GCMC模拟结果之间的误差，计算方法如式(2-26)所示。

$$n_{\text{total}} = \frac{A}{2} \int_{\frac{3}{8}\sigma_{ff}}^{L - \frac{3}{8}\sigma_{ff}} \rho(z) dz \quad (2-25)$$

$$\% \text{AAD} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{n_{\text{GCMC}} - n_{\text{SLD}}}{n_{\text{GCMC}}} \right| \times 100\% \quad (2-26)$$

式中： n_{total} 为孔隙中CO₂含量； n_{GCMC} 为GCMC模拟结果； n_{SLD} 为SLD模型计算结果。

图 2-9 SLD 模型拟合曲线以及计算的 CO₂ 含量

(a) $T=333.15\text{ K}$; (b) $T=353.15\text{ K}$; (c) $T=373.15\text{ K}$; (d) $T=393.15\text{ K}$; (e) $T=413.15\text{ K}$



彩图 2-9

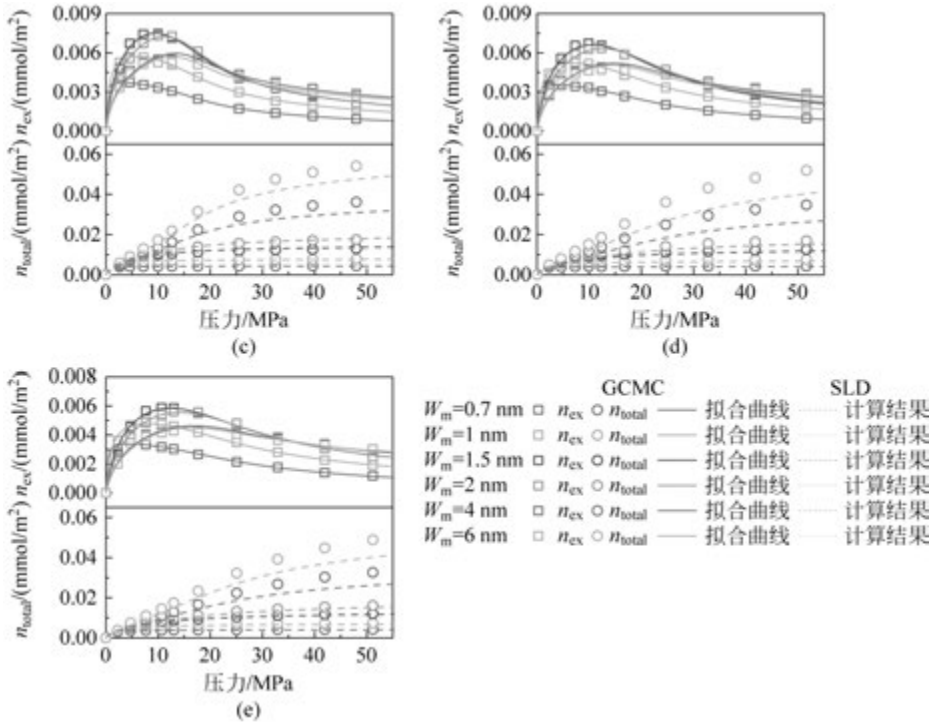


图 2-9 (续)

图 2-9 是 SLD 模型对不同尺寸有机孔隙中 CO₂ 过剩吸附量的拟合曲线以及计算的孔隙中 CO₂ 含量图。可以看出 SLD 模型能够描述不同尺寸有机孔隙中 CO₂ 过剩吸附量随压力变化的趋势。SLD 模型对微孔和中孔 CO₂ 过剩吸附曲线的拟合系数分别集中在 0.97~0.99 和 0.93~0.96。与中孔相比,SLD 模型在表征微孔中 CO₂ 过剩吸附曲线方面更具优势。在拟合过剩吸附曲线的同时,将回归的拟合参数用于 SLD 模型的含气量表达式中,进一步计算出孔隙内的 CO₂ 含量。可以看到,通过 SLD 模型计算的微孔中 CO₂ 含量与 GCMC 模拟结果非常接近。SLD 模型约 90% 的 CO₂ 含量计算结果与 GCMC 模拟结果的偏差在 6% 以内。然而,与 GCMC 模拟结果相比,SLD 模型计算的中孔中 CO₂ 含量始终存在一定的差异。SLD 模型约 60% 的 CO₂ 含量计算结果与 GCMC 模拟结果的偏差大于 10%。

根据表 2-4 的拟合结果可以发现,SLD 模型中参数 Δ_0 和 A 都与孔隙宽度参数 L 相关。因此,我们绘制了参数 Δ_0 和 A 相对于参数 L 的变化规律,如图 2-10 所示。在本研究中,吸附量的单位是 mmol/m²,因此参数 A 不再代表 SLD 模型中最初定义的比表面积,而是反映了用氦气探头测得的孔隙表面积与用 CO₂ 分子测得的孔隙表面积之间的偏差。从图 2-10(a) 中可以看出,中孔的参数 A 近似等于 1,表明 CO₂ 在中孔的比表面积与氦气探测的结果是一致的。但随着孔隙宽度的减小, A 值逐渐增大接近 2,这意味着微孔中 CO₂ 的比表面积测量结果可能大于氦气探测的结果。尤其当 $L = 0.365$ 时, A 值达到 5 以上,这可能与 CO₂ 分子的线性构型有关,需要进一步深入研究。在前期利用 SLD 模型表征页岩中 CH₄ 的吸

附行为的工作中^[165],发现参数 Δ_b 与 L 之间存在非线性关系。通过对不同 L 值条件下参数 Δ_b 的平均值进行拟合(图 2-10(b)),得到参数 Δ_b 与 L 之间的数学关系,如式(2-27)所示。

$$\Delta_b = c_1 \exp\left(\frac{-L}{c_2}\right) + c_2 \exp\left(\frac{-L}{c_1}\right) + c_3 \quad (2-27)$$

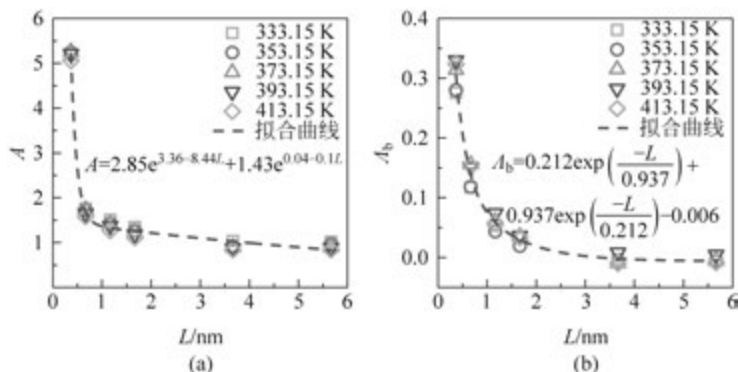
式中: c_1 、 c_2 、 c_3 在本研究中分别取值为 0.212、0.937、-0.006。

表 2-4 SLD 模型拟合参数

温度/K	W_m/nm	参数			
		A	Δ_b	$R^2(n_{ex})$	%AAD(n_{tot})/%
333.15	0.7	5.1995	0.2752	0.9987	1.54
	1	1.7586	0.1169	0.9990	1.11
	1.5	1.5102	0.0531	0.9851	8.37
	2	1.3450	0.0332	0.9901	7.16
	4	1.0385	-0.0032	0.9526	3.15
	6	1.0232	-0.0051	0.9585	1.97
353.15	0.7	5.2432	0.2802	0.9986	0.4
	1	1.7243	0.1184	0.9967	1.44
	1.5	1.4255	0.0436	0.9885	5.44
	2	1.2667	0.0195	0.9737	5.96
	4	0.9189	-0.0091	0.9799	9.20
	6	0.9628	-0.0052	0.9776	5.58
373.15	0.7	5.2579	0.3142	0.9996	0.80
	1	1.7346	0.1560	0.9992	1.60
	1.5	1.4122	0.0610	0.9934	3.78
	2	1.2307	0.0355	0.9894	2.09
	4	0.8999	-0.0092	0.9484	11.35
	6	0.9015	-0.0054	0.9557	10.15
393.15	0.7	5.2096	0.3297	0.9991	1.25
	1	1.6512	0.1510	0.9969	3.61
	1.5	1.3710	0.0739	0.9781	3.40
	2	1.18	0.0365	0.9802	2.87
	4	0.8691	0.0083	0.9488	13.21
	6	0.8810	0.0048	0.9386	11.96
413.15	0.7	5.0606	0.3234	0.9985	2.09
	1	1.5788	0.1532	0.9872	5.63
	1.5	1.2694	0.0581	0.9665	4.13
	2	1.1137	0.0336	0.9744	5.21
	4	0.8387	-0.0097	0.9343	15.38
	6	0.8406	-0.0082	0.9370	14.73



彩图 2-10

图 2-10 SLD 模型中参数 A 和 Δ_b 与参数 L 之间的关系(a) A 与 L 的关系; (b) Δ_b 与 L 的关系

2.3.3 简化局部密度模型表征不同尺寸有机孔隙中 CO_2 吸附行为研究

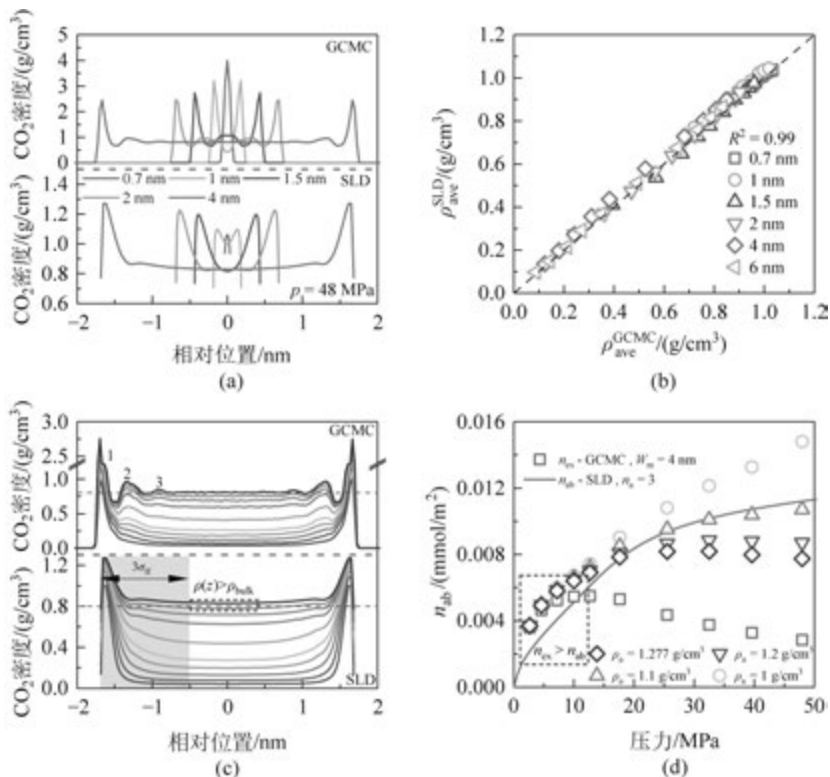
与 GCMC 模拟一样,SLD 模型也可以计算出气体在孔隙内的密度分布,虽然 SLD 模型忽略了局部密度的梯度变化,导致结果与实际情况存在偏差,但对于分析吸附行为具有一定的参考价值。我们利用 2.3.2 节得到的 Δ_b 与 L 之间的数学关系,采用 SLD 模型计算了 373.15 K 条件下 CO_2 在不同尺寸有机孔隙中气体密度分布,并与 GCMC 模拟结果进行比较,如图 2-11 所示。从图 2-11(a)中两种方法获得的孔隙内 CO_2 密度分布可以发现,相较于 GCMC 模拟结果,SLD 模型计算的 CO_2 密度分布虽然也集中在孔隙两壁,但未出现多个密度峰的情况。此外,两种模型对 CO_2 密度的数值也存在差异,GCMC 模拟结果约为 SLD 模型的两倍。随着孔隙尺寸的减小,两者的密度分布曲线差异更为显著。在 GCMC 模拟中,孔隙尺寸越小, CO_2 密度峰值越大;而在 SLD 模型中,孔隙尺寸越小, CO_2 密度峰值越小。与 GCMC 模拟结果相比,SLD 模型的密度分布峰曲线呈现“矮胖型”,即分布不够集中。针对上述情况,采用式(2-28)计算了 SLD 模型中孔隙内 CO_2 平均密度,并与 GCMC 模拟结果进行比较,计算结果见图 2.11(b)。

$$\rho_{\text{ave}} = \frac{1}{L - \frac{3}{4}\sigma_{\text{ff}}} \int_{\frac{3}{8}\sigma_{\text{ff}}}^{L - \frac{3}{8}\sigma_{\text{ff}}} \rho(z) dz \quad (2-28)$$

式中: ρ_{ave} 表示孔隙内气体平均密度。

图 2-11 中 ρ 上角标表示计算采用的方法。

如图 2-11(b)所示,SLD 模型计算的孔隙内 CO_2 平均密度与 GCMC 模拟结果的相关度达到 0.99。结果表明,采用修正的 SLD 模型计算孔隙中 CO_2 平均密度与 GCMC 模拟结果具有较好的一致性。这证明了 SLD 模型可以有效地替代耗时的分子模拟来计算纳米孔隙中 CO_2 平均密度。对于 SLD 模型,由于微孔内没有自由相,孔隙内总含气量等于绝对吸附量。因此,对于计算微孔中气体绝对吸附量(即真实吸附量),采用修正 SLD 模型是可行的,这在 2.3.1 节中拟合结果部分也得到证实。然而如图 2-11(c)所示,中孔中吸附相和自由相同时存在,SLD 模型需要确定吸附相的范围才能计算绝对吸附量。但不同于 GCMC 模拟结果中出现多个密度峰,SLD 模型采用单一密度值计算,缺乏密度梯度,这使得 CO_2 密度分



彩图 2-11

图 2-11 SLD 模型和 GCMC 模拟在不同尺寸有机孔隙中 CO₂ 密度分布结果的对比

(a) 不同孔隙尺寸密度分布; (b) 一致性分析; (c) 不同压力密度分布; (d) 绝对吸附量

布曲线过渡平稳,难以确定吸附层数。此外,SLD 模型计算的孔隙内气体密度分布实际上是吸附气密度分布。从图 2-11(c)可以发现,即使在孔隙中间位置,SLD 模型计算的气体密度也大于气体体相密度。对于 SLD 模型,现有的方法需假设吸附分子层的数量和宽度,以确定吸附相的范围,中孔气体绝对吸附量的计算公式为

$$n_{ab} = \frac{A}{2} \int_{\frac{3}{8}\sigma_{ff}}^{\frac{8n_a+3}{8}\sigma_{ff}} \rho(z) dz \quad (2-29)$$

式中: n_{ab} 为绝对吸附量; n_a 为吸附分子层数,根据 GCMC 模拟结果将吸附分子层数假设为 3 层,吸附分子层宽度为一个 CO₂ 分子直径。

同时,采用 Gibbs 定义的绝对吸附量计算方法进行比较,计算公式为

$$n_{ab} = n_{ex} \frac{\rho_a}{\rho_a - \rho_{bulk}} \quad (2-30)$$

式中: ρ_a 为吸附相密度,根据前人的研究结果,将 CO₂ 吸附相密度假定为 1 g/cm³、1.1 g/cm³、1.2 g/cm³ 和 1.2778 g/cm³[166]。

用不同方法计算的绝对吸附量如图 2-11(d)所示。可以观察到,在低压下,SLD 模型计算的绝对吸附量小于过剩吸附量。这同样是由于 SLD 模型计算的气体密度分布是吸附气密度分布,并不是实际气体密度分布导致的。按照模拟结果划分吸附相区域后,忽略了部分吸附量,如图 2-12 蓝色框部分所示,导致计算得到的绝对吸附量低于过剩吸附量。当利用式(2-30)计算时,绝对吸附量均大于过剩吸附量。 ρ_a 越大,绝对吸附量越小。但值得注意

的是, ρ_a 超过 1.1 g/cm^3 后, 高压下的绝对吸附量均小于 SLD 模型基于 3 分子层吸附假设计算的绝对吸附量。同时, 在相同温度条件的 GCMC 模拟结果中, 所有微孔中 CO_2 的平均密度都不超过 1.1 g/cm^3 。因此, 可以得出假设 CO_2 吸附相密度为一定值时, 该值应低于相同条件下微孔中 CO_2 吸附相密度的结论。



彩图 2-12

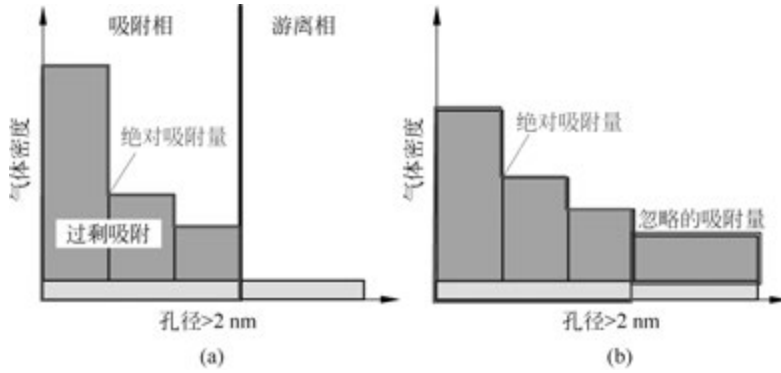


图 2-12 SLD 模型中孔绝对吸附量计算原理示意
(a) 实际情况; (b) SLD 模型

上述研究表明, 修正的 SLD 模型能预测不同储层条件下有机微孔中 CO_2 吸附曲线, 并能准确计算出相应条件下的绝对吸附量。对于预测有机中孔中 CO_2 吸附曲线会出现较大误差, 并低估低压条件下 CO_2 绝对吸附量。但修正的 SLD 模型计算得到的不同有机孔隙中 CO_2 平均密度与 GCMC 模拟结果有很好的 consistency。因此可以采用修正 SLD 模型代替 GCMC 模拟快速计算不同条件下有机纳米孔中 CO_2 的储存密度。本节采用修正 SLD 模型计算了在 $313.15 \sim 433.15 \text{ K}$ 温度范围和 $10 \sim 100 \text{ MPa}$ 的压力范围内, 1 nm 、 2 nm 和 4 nm 有机纳米孔中 CO_2 的平均密度。上述储层条件涵盖了已知的页岩气储层条件。其中温度 313.15 K 、 433.15 K 和压力大于 50 MPa 时的 CO_2 平均密度采用修正 SLD 模型预测, 计算结果如图 2-13 所示。



彩图 2-13

压力/MPa	温度/K							压力/MPa	温度/K						
	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15	413.15	433.15		313.15	333.15	353.15	373.15	393.15	413.15	433.15
10	1.057	1.024	0.989	0.953	0.916	0.879	0.841	10	0.888	0.762	0.649	0.570	0.510	0.461	0.421
20	1.076	1.057	1.034	1.009	0.982	0.955	0.927	20	0.962	0.906	0.843	0.773	0.710	0.654	0.605
30	1.086	1.071	1.054	1.034	1.013	0.991	0.968	30	0.999	0.956	0.910	0.862	0.813	0.764	0.719
40	1.095	1.081	1.066	1.050	1.032	1.013	0.994	40	1.026	0.989	0.951	0.912	0.871	0.831	0.791
50	1.102	1.090	1.076	1.061	1.046	1.029	1.012	50	1.048	1.015	0.981	0.946	0.911	0.876	0.841
60	1.109	1.097	1.085	1.071	1.057	1.042	1.026	60	1.067	1.037	1.005	0.974	0.942	0.911	0.880
70	1.115	1.104	1.092	1.080	1.066	1.052	1.038	70	1.084	1.055	1.026	0.997	0.968	0.939	0.910
80	1.121	1.110	1.099	1.087	1.075	1.061	1.048	80	1.099	1.072	1.044	1.016	0.989	0.962	0.935
90	1.127	1.116	1.105	1.094	1.082	1.070	1.057	90	1.113	1.087	1.060	1.034	1.008	0.983	0.957
100	1.132	1.122	1.111	1.100	1.089	1.077	1.065	100	1.126	1.100	1.075	1.050	1.025	1.001	0.977

图 2-13 不同温压条件有机孔隙中 CO_2 的平均密度

(a) $W_m = 1 \text{ nm}$; (b) $W_m = 2 \text{ nm}$; (c) $W_m = 4 \text{ nm}$; (d) $\rho_{\text{bulk}}^{\text{CO}_2}$

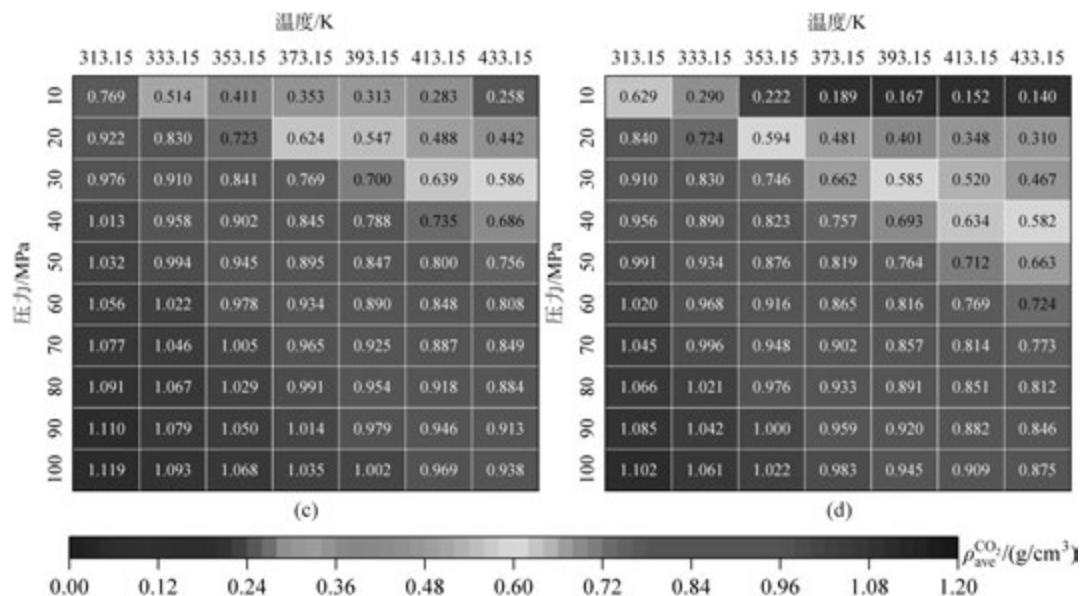


图 2-13 (续)

从图 2-13 可以发现,存在低压低温、低压高温、高压低温、高压高温 4 种极端储层条件。由于 CO₂ 的体相密度较高以及吸附作用的存在,除低压高温条件外,其余 3 种情况均可实现 CO₂ 的高密度储存。其中,低温高压条件最有利于 CO₂ 的储存。在低压高温条件下,尽管 CO₂ 体相密度相对较低,但由于吸附作用的存在,随着孔隙尺寸的减小,有机孔隙中 CO₂ 平均密度显著增加。例如,在 $W_m=1$ nm 时,CO₂ 的平均密度高达 0.841 g/cm³,是体相密度的 6 倍(储层温度 313.15 K,压力 10 MPa)。此外,更小的孔隙宽度使得纳米孔内的 CO₂ 平均密度对温度和压力的变化不敏感,有利于实现高密度的 CO₂ 储存。此外,我们对比了 3 种储层条件下吸附作用对有机孔隙中 CO₂ 平均密度的影响。这 3 种埋深储层条件分别是:浅层(800 m,储层温度 313.15 K,压力 10 MPa)、中深层(2500 m,储层温度 353.15 K,压力 40 MPa)和深层(4000 m,储层温度和压力分别高达 413.15 K 和 80 MPa)。在浅层条件下,吸附作用显著提高了有机质纳米孔中 CO₂ 的平均密度。当 W_m 分别为 1 nm、2 nm、4 nm 时,CO₂ 平均密度分别增加 68.18%、41.21%、22.39%。然而,随着埋深达到 800 m,由于 CO₂ 处于超临界状态,极高的体相密度导致吸附作用对孔隙内 CO₂ 密度的提升效果下降。在 $W_m=1$ nm 的有机孔隙中,中深层条件下 CO₂ 平均密度分别增加 29.52% 和 24.8%。值得注意的是,这 3 种储层条件下的 CO₂ 体相密度分别为 0.629 g/cm³、0.833 g/cm³、0.851 g/cm³。这表明体相密度越小,吸附作用对提高有机孔隙内 CO₂ 含量的作用越明显。

2.4 本章小结

本章采用 GCMC 模拟方法研究了不同尺寸有机孔隙中 CO₂ 的吸附行为,并探讨了 SLD 模型表征不同尺寸有机孔隙中 CO₂ 吸附行为的可行性,主要结论如下。

(1) 孔隙尺寸限制有机质孔隙中 CO₂ 吸附层的数量,导致不同尺寸孔隙中 CO₂ 过剩吸

附曲线形态上存在差异。当压力低于 20 MPa 时,微孔中孔隙两壁的吸附势能叠加作用显著提高了 CO_2 的吸附量,但由于孔隙尺寸对吸附分子层数的限制,1 nm 以下的微孔吸附量低于其他孔隙。在高压条件下,微孔中的吸附层数随孔隙尺寸的增加最多可增至 6 层。然而,一旦孔隙尺寸达到中孔尺寸后,孔隙尺寸不再限制吸附分子层的数量,孔隙表面形成稳定的 3 分子层吸附行为。

(2) 基于 GCMC 模拟结果,建立了 SLD 模型中关键参数 Δ_b 与孔隙宽度 L 之间的数学关系,修正的 SLD 模型能预测不同尺寸有机微孔中 CO_2 吸附等温线,并能准确计算出相应条件下的绝对吸附量,具有表征孔隙尺寸限制条件下微孔填充的吸附行为的能力。对于预测有机中孔中 CO_2 吸附等温线会出现较大误差,低估了低压条件下 CO_2 绝对吸附量。但修正的 SLD 模型计算不同尺寸有机孔隙中 CO_2 平均密度与 GCMC 模拟结果有很好的—致性。

(3) 通过修正 SLD 模型可以在一定程度上替代 GCMC 模拟,用于快速计算不同条件下有机孔隙中 CO_2 的储存密度。通过对比不同储层条件下有机孔隙内 CO_2 平均密度,进而得出,低温高压条件下, CO_2 的封存效果最佳。由于吸附作用,较小的孔隙宽度使得 CO_2 的密度对温度和压力变化不敏感,从而实现了高密度的 CO_2 储存。在 $W_m = 1$ nm 时, CO_2 的平均密度达到 0.841 g/cm^3 ,是其体相密度的 6 倍。