

文章编号:1673-5005(2016)02-0147-08

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2016.02.019

# CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 在干酪根中竞争吸附规律的分子模拟

隋宏光, 姚 军

(中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580)

**摘要:**选取有机质作为研究对象,构建干酪根模型,采用巨正则系综蒙特卡罗(GCMC)方法和分子动力学方法(MD)研究不同摩尔分数、不同压力下CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的气体的竞争吸附行为以及吸附引起的干酪根本体形变。结果表明:CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>单组分吸附时吸附量随着压力的增大而增大,CO<sub>2</sub>吸附会在较小的压力时达到饱和,两种气体吸附符合Langmuir吸附规律,可以使用Langmuir方程进行拟合;在相同的压力和温度下,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>吸附选择性会随着CO<sub>2</sub>摩尔分数的增大而减小,CO<sub>2</sub>更易被干酪根吸附;干酪根与CO<sub>2</sub>有较强的相互作用,干酪根中不同的原子对吸附起着不同的作用;低压阶段吸附是引起体积应变的主要原因,高压阶段压力对体积应变发挥明显作用。

**关键词:**干酪根; 竞争吸附; 分子模拟; 体积应变

**中图分类号:**TE 319      **文献标志码:**A

**引用格式:**隋宏光,姚军. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>在干酪根中竞争吸附规律的分子模拟[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2016,40(2):147-154.

SUI Hongguang, YAO Jun. Molecular simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> competitive adsorption in kerogen[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016,40(2):147-154.

## Molecular simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> competitive adsorption in kerogen

SUI Hongguang, YAO Jun

(School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** The kerogen model was built and the organic matter was selected as the research object. The CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption behavior and the associated volumetric strain of the kerogen at different CO<sub>2</sub> mole fractions and different pressures were investigated using Monte Carlo (GCMC) and Molecular Dynamic methods. The results show that the adsorption amount of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> increases with pressure increase. And CO<sub>2</sub> adsorption amount can reach maximum at lower pressure. The adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> accords with the law of Langmuir adsorption and can be fitted by Langmuir equation. The adsorption selectivity of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> decreases as the CO<sub>2</sub> mole fractions increase at the same pressure and temperature, and the CO<sub>2</sub> is easier adsorptive by kerogen. Also it is found that there is a strong interaction between kerogen and CO<sub>2</sub>, and different atoms play different roles for adsorption in kerogen. At low pressures, the adsorption is the main reasons for volumetric strain, and at high pressures, the pressure is a significant role in volumetric strain.

**Keywords:** kerogen; competitive adsorption; molecular simulation; volumetric strain

页岩气<sup>[1-3]</sup>的主要成分是CH<sub>4</sub>,其主要以吸附态和游离态存在,以吸附态赋存于页岩中有机质表面,以游离态赋存于孔隙发育的页岩层中,还有少量的溶解态,其中吸附态占20%~85%<sup>[4]</sup>。吸附态是页岩气的主要特征,页岩气的开采过程是游离气释放-吸附气解析-游离气再释放的动态过程,页岩气藏的吸

附特性对页岩气的储量计算<sup>[5]</sup>、开采方案制定、开采过程中在纳米孔隙中的渗流机制和后期的产能预测研究具有重要指导意义<sup>[6]</sup>。页岩气藏注CO<sub>2</sub>不仅可以CO<sub>2</sub>进行封存,还可以促进CH<sub>4</sub>解吸,增加页岩气产量。对于CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>在煤、碳纳米孔隙材料等有机质中的吸附行为<sup>[7-18]</sup>,Billemont等<sup>[9]</sup>借助于实验和

收稿日期:2015-09-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51234007,51490654,51504276);长江学者和创新团队发展计划项目(IRTI294)

作者简介:隋宏光(1981-),男,博士,研究方向为油气渗流与页岩气藏存储。E-mail:suihg@upc.edu.cn。

分子模拟方法研究了纳米孔隙中存在水时对  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  吸附的影响,表明水的存在会降低  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的吸附;Kurniawan 等<sup>[16]</sup>通过 DFT 和 GCMC 方法研究了  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  的单组分气体以及它们的混合气体在温度为 308 ~ 348 K,压力最高达到 30 MPa,宽度为 0.75 ~ 7.5 nm 的理想狭缝孔隙中吸附行为,表明  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气体中  $\text{CO}_2$  比  $\text{CH}_4$  更容易吸附,随着压力的增大,对  $\text{CO}_2$  的吸附选择性先增大,达到最大值后再缓慢减小,最后达到稳定值;Lu 等<sup>[17]</sup>通过 DFT 和 GCMC 方法研究了理想碳材料边缘带不同官能团对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气体吸附行为,表明吸附质更有利于  $\text{CO}_2$  的吸附,在低压条件下,吸附能力依次为  $\text{NH}_2\text{—NPC}>\text{COOH—NPC}>\text{OH—NPC}>\text{H—NPC}>\text{NPC}$ ;Majewska 等<sup>[19]</sup>通过实验的方法研究了  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的单组分气体以及它们的混合气体在含有沥青质煤中的吸附,发现在压力为 2.6 MPa 的条件下,煤更有利于  $\text{CH}_4$  的吸附。笔者根据干酪根各种元素含量构建含有氢(H)、氧(O)、氮(N)、硫(S)的较真实干酪根分子模型,模拟  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  气体在非晶体、化学结构异性的干酪根孔隙中的吸附行为,采用巨正则蒙特卡罗方法(GCMC)和分子动力学方法(MD)模拟  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  在有机质干酪根孔隙中的吸附行为,研究干酪根对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的吸附性能,阐明  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在有机质干酪根中的吸附机制,计算  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在页岩储层有机质中不同埋藏深度(压力)的吸附量及  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的竞争吸附行为,确定利用  $\text{CO}_2$  置换技术<sup>[20]</sup>开采页岩气藏的最佳埋藏深度(压力),评价吸附对干酪根体积变化的影响。

## 1 模拟方法

### 1.1 模型

有机质干酪根为各向异性的无定型结构,主要含有碳、氢、氧,同时也含有少量的氮、硫,没有固定的化学式和分子结构。本文中选用 II 型成熟度较高有机质模拟干酪根<sup>[21]</sup>,其分子式为  $\text{C}_{175}\text{H}_{102}\text{O}_9\text{N}_4\text{S}_2$ ,如图 1,其中,灰色为碳原子,白的代表氢原子,红色代表氧原子,蓝色代表氮原子,黄色代表硫原子。选取 10 个分子构建密度为  $1 \text{ g/cm}^3$ 、尺寸为  $3.448 \text{ nm} \times 3.448 \text{ nm} \times 3.448 \text{ nm}$  的超晶包模型,所有模型使用 Materials Studio 软件的 Amorphous Cell 模块构建。

孔隙结构与拓扑形态对气体的吸附储存起着重要的作用<sup>[22]</sup>。借助于 Materials Studio 软件测量模型的有效孔隙体积和表面积,并计算孔隙度。对于微观孔隙结构,其孔隙体积及表面积的计算不同于

宏观孔隙<sup>[23-24]</sup>,需考虑吸附质分子直径,即不同的吸附质分子直径对应着不同的有效(可接触)孔隙体积及表面积,如图 2,其中灰色区域为骨架,蓝色区域包围着的则表示有效孔隙体积(以  $\text{CH}_4$  为例)。本文中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的分子直径分别为 0.38 和 0.33 nm,对应  $\text{CH}_4$  的有效体积和表面积分别为  $0.186 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $3328 \text{ m}^2/\text{g}$ , $\text{CO}_2$  的有效体积和表面积分别为  $0.203 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $3558 \text{ m}^2/\text{g}$ 。其中  $\text{CH}_4$  采用刚性四面体的 5 点结构, $\text{CO}_2$  为线性 3 点结构。

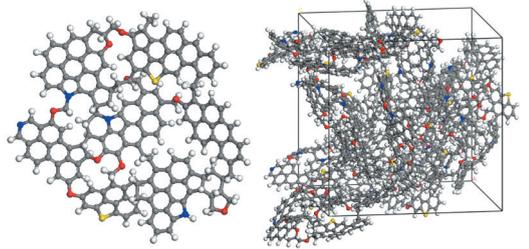


图 1 干酪根分子模型及超晶包

Fig. 1 Molecular model unit of kerogen II and supercell

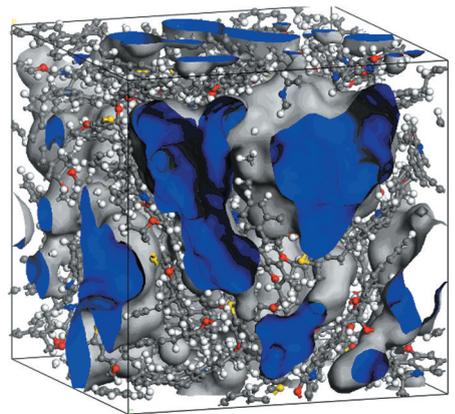


图 2 模型的有效体积及表面积

Fig. 2 The accessible volume and surface area

### 1.2 分子模拟方法

蒙特卡罗方法模拟计算采用 Materials Studio 软件包中 Sorption 模块。在分子间的 vdW 相互作用和静电相互作用分别采用 Atom 和 Ewald 求和方法,模型体系采用周期性边界条件。每个循环都包括 4 种可能尝试:①插入一个分子到模拟盒子中;②从模拟盒子中随机删除一个分子;③完全重生长一个分子;④移动一个分子,每种尝试的概率分别为 0.4、0.2、0.2、0.2。每个数据点的前 5 000 000 步为吸附平衡阶段,后 10 000 000 步作为平衡后吸附量数据统计样本,力场选择 COMPASS 力场<sup>[25]</sup>,非键截断半径设置为 1.7 nm。模拟中用逸度代替压力模拟  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的吸附,逸度通过逸度系数计算,逸度系数通过

Peng-Robinson 方程<sup>[26]</sup>计算得到。分子动力学方法模拟计算采用 Focite 模块,力场与分子间作用力设置与蒙特卡罗方法一样。采用正则系综(NVT),用 Andersen 热浴控温,进行 1 ns 的分子动力学运算,步长为 1 fs,其中前 500 000 步使体系达到平衡,后 500 000 步统计要计算的热力学性质。

## 2 结果分析

借助于分子模拟方法研究不同压力、不同摩尔分数 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在干酪根孔隙中的吸附行为,并研究干酪根中除碳氢元素外其他元素对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 吸附的影响。

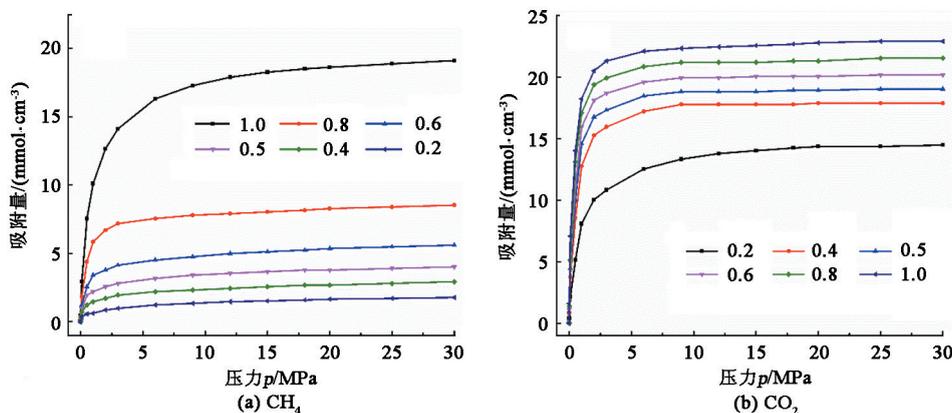


图 3 温度为 298 K 下不同摩尔分数的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> with different mole fraction at 298 K

CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在所研究的有机质干酪根中的吸附等温线呈 I 型 Langmuir 吸附,符合 Langmuir 吸附<sup>[27]</sup>特征,对其采用 Langmuir 吸附公式<sup>[28]</sup>拟合:

$$A = \frac{A_L p}{p + p_L} \quad (1)$$

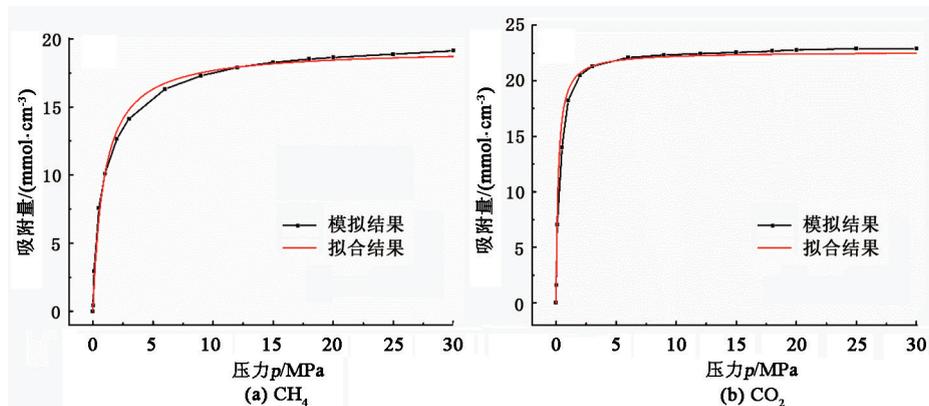


图 4 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的等温吸附线及 Langmuir 公式拟合

Fig. 4 Adsorption isotherm and Langmuir equation fitting of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>

通过 Langmuir 公式拟合可以得到: $A_L = 19.28$  mmol/cm<sup>3</sup>,  $p_L = 0.91$  MPa。拟合程度为  $R^2 > 0.9954$ 。

### 2.1 吸附等温线和吸附选择性

图 3 为注入不同摩尔分数 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 的混合气体随压力变化的吸附等温线。可以看出,CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 的绝对吸附量均随着压力的增大而变大,且均在较小压力范围内达到吸附饱和,CH<sub>4</sub> 约小于 10 MPa, CO<sub>2</sub> 约小于 5 MPa,说明有机质与 CO<sub>2</sub> 的作用速度较快。由图 3(a)看出,在单一组分 CH<sub>4</sub> 气体和与 CO<sub>2</sub> 混合的 CH<sub>4</sub> 气体吸附作比较,单一组分 CH<sub>4</sub> 气体的吸附明显大于混合气体中 CH<sub>4</sub> 的吸附量,表明混合气体中,有机质与 CO<sub>2</sub> 作用较强,使其较快的吸附到有机质表面,减小 CH<sub>4</sub> 与有机质的相互作用,从而减少 CH<sub>4</sub> 的吸附。

式中, $A$  为吸附气含量; $A_L$  为 Langmuir 体积,代表最大吸附量; $p_L$  为 Langmuir 压力,其值是当吸附量达到最大吸附量一半所对应的压力; $p$  为当前所处的压力。图 4 为单一组分气体在有机质中吸附的模拟及 Langmuir 拟合曲线。

结果表明 CH<sub>4</sub> 在有机质干酪根孔隙中的吸附符合 Langmuir 吸附规律。表 1 为各不同摩尔分数下 CH<sub>4</sub>

的 Langmuir 吸附拟合结果。图4(b)、表2 为各不同摩尔分数下 CO<sub>2</sub> 的 Langmuir 吸附拟合结果,与 CH<sub>4</sub> 相比较,在本研究的模型中 CO<sub>2</sub> 的 Langmuir 吸附拟合结果拟合程度要更高一些。

表1 CH<sub>4</sub> 在干酪根孔隙中的吸附 Langmuir 拟合结果

Table 1 Langmuir fitting results of CH<sub>4</sub> adsorption in kerogen

$y_{CH_4}$	$A_L / (\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3})$	$p_L / \text{MPa}$	$R^2$
100%	19.28	0.91	0.9954
80%	8.34	0.34	0.9968
60%	5.33	0.61	0.9811
50%	3.80	0.67	0.9681
40%	2.72	0.87	0.9581
20%	1.76	1.76	0.9625

表2 CO<sub>2</sub> 在干酪根孔隙中的吸附 Langmuir 拟合结果

Table 2 Langmuir fitting results of CO<sub>2</sub> adsorption in kerogen

$y_{CO_2}$	$A_L / (\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3})$	$p_L / \text{MPa}$	$R^2$
100%	23.03	0.27	0.9973
80%	21.81	0.31	0.9985
60%	20.56	0.34	0.9966
50%	19.41	0.38	0.9969
40%	18.39	0.47	0.9970
20%	14.80	0.92	0.9969

图5 为不同压力下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的混合气体在不同摩尔分数比例下的最大吸附量。可以看出,当混合气体中 CO<sub>2</sub> 的摩尔分数大于 0.21 后,CO<sub>2</sub> 的吸附量总是大于 CH<sub>4</sub> 的吸附量,与 Zhang<sup>[13]</sup> 等研究的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的混合气体在煤中的吸附结果相符合。图6 为 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的混合气体在有机质孔隙中吸附的吸附选择性,吸附选择性是指吸附剂因其组分、结构不同所显示出来的对某些物质优先吸附的能力,本文关于吸附选择性定义为

$$S_{CO_2/CH_4} = \frac{x_{CO_2}/x_{CH_4}}{y_{CO_2}/y_{CH_4}} \quad (2)$$

式中, $x_{CO_2}$ 、 $x_{CH_4}$  为 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 在吸附态下的摩尔分数; $y_{CO_2}$ 、 $y_{CH_4}$  为 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 在游离态下的摩尔分数。通过定义可以看出, $S_{CO_2/CH_4}$  越大,对于 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的混合气体,吸附剂更容易吸附 CO<sub>2</sub>。在所研究的范围内,可以得到选择性的数值为 3.7 ~ 7.9,表明有机质在此条件下均优先对 CO<sub>2</sub> 吸附,这与 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的分子性质有关,CO<sub>2</sub> 的四极距作用强于 CH<sub>4</sub> 的分子的八极距作用<sup>[29]</sup>。由图5 看出,随着压力以及摩尔分数的变大, $S_{CO_2/CH_4}$  变小,尤其在低压端,减小较快变化明显。结果表明,不同地层深度(地层深度相同,地层压力相同)用 CO<sub>2</sub> 驱替 CH<sub>4</sub>,驱替同

等样 CH<sub>4</sub>,较浅的地层对应着较少的 CO<sub>2</sub>。同样,在相同的地层深度,驱替同等 CH<sub>4</sub>,需要较多的 CO<sub>2</sub>,即可以封存较多的 CO<sub>2</sub>。

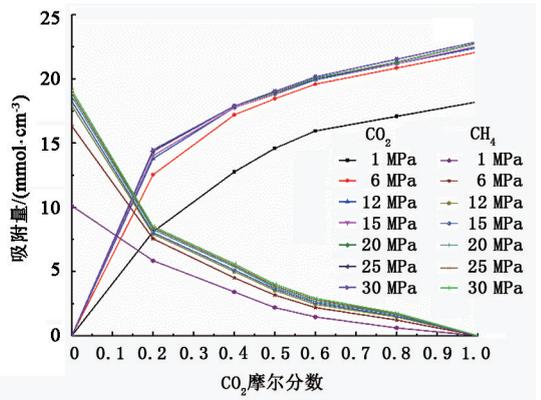


图5 不同压力下的最大吸附量

Fig. 5 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption for various pressure

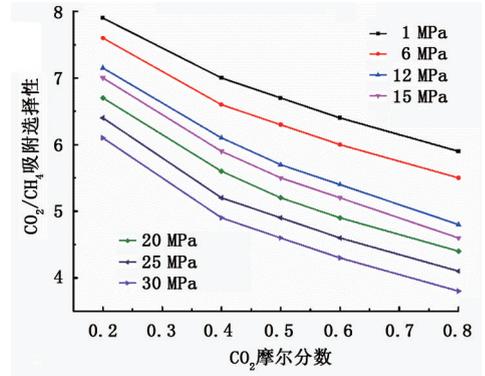


图6 不同压力下的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 吸附性

Fig. 6 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption selectivity for various pressure

## 2.2 径向分布函数

分析 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在干酪根孔隙中的微观结构特征,需要考虑径向分布函数(RDF)和平均作用势(PMF)。径向分布函数是以某个原子为中心,在距其  $r$  处发现另一个原子的概率,它表示两个粒子之间在彼此空间占有的几率,径向分布函数既可以研究物质的有序性,也可以描述粒子的相关性。平均作用势则体现了成对粒子之间的结合能力,可根据两个粒子之间的径向分布函数计算得出<sup>[30-31]</sup>

$$W(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (3)$$

式中, $k_B$  为 Boltzmann 常数; $T$  为系统的绝对温度; $g(r)$  为径向分布函数。

图7 为干酪根孔隙中单一组分 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 的碳原子在 20 MPa 压力下的径向分布函数,可以看出,两种气体的径向分布函数形状基本一致,出现两次明显的峰值,CH<sub>4</sub> 气体位于 0.41 和 0.79 nm 处,而 CO<sub>2</sub> 位于 0.39 和 0.75 nm 处,比较两次峰值,CO<sub>2</sub>

均较大些,说明干酪根与 CO<sub>2</sub> 有较强的相互作用。图 8 为干酪根孔隙中单一组分 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的碳原子的平均作用势,就 CH<sub>4</sub> 气体而言,在约为 0.39 和 0.79 nm 处出现两个粒子相接触极小势(CM)和分离极小势(SM),在 CM 与 SM 之间存在层障(LB),层障表明任意中心 CH<sub>4</sub> 分子周围存在不同的 CH<sub>4</sub>

表明 CO<sub>2</sub> 形成的分子层更加稳定。

为研究干酪根中不同原子对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 吸附的影响,选取  $y_{CO_2} = 0.5$ , 压力为 20 MPa 的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 混合气体吸附模型,作 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分子中碳原子与干酪根中各种原子的径向分布函数,结果见图 9。

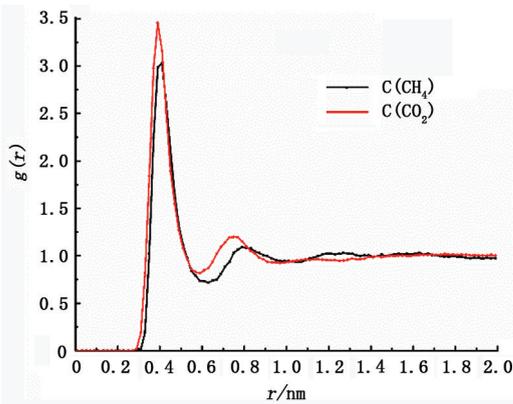


图 7 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 中碳原子的径向分布函数

Fig. 7 RDF between carbon atoms in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>

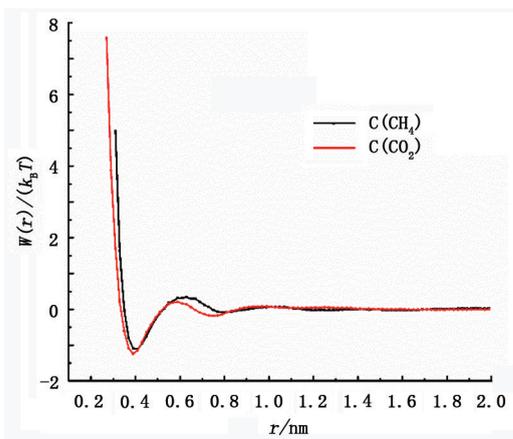


图 8 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 中碳原子的平均作用势

Fig. 8 PMF between carbon atoms in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>

分子层,分子层之间存在能垒。周围 CH<sub>4</sub> 要进入中心 CH<sub>4</sub> 分子区域并与之发生作用,必须要克服两层之间的层障(LB),即能垒。从图中可以看出 CH<sub>4</sub> 克服能垒进入第一层与中心 CH<sub>4</sub> 形成粒子对,以及脱离第一分子层进入到周围分子层中,这两个相反过程中 CH<sub>4</sub> 要克服的能垒并不相等(即分子层障能垒的顺反方向不等)。对 PMF 分析表明,CH<sub>4</sub> 分子一旦由于某些相互作用而形成紧密分布的吸附层,则吸附层中任一分子周围都会形成不同的分子层,不同的分子为了处于更加稳定的状态而存在于各自的第一分子层中,因此使吸附层更加稳定。CO<sub>2</sub> 的 PMF 与 CH<sub>4</sub> 的趋势相同,但是有更小的 CM 和 SM,

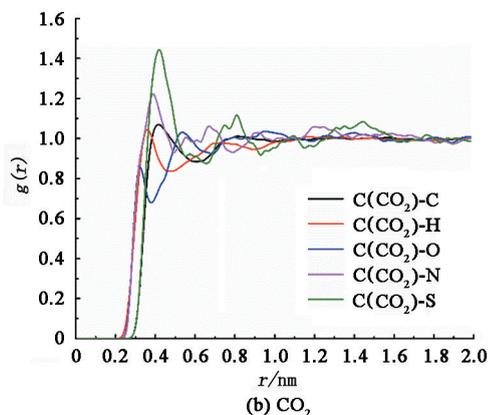
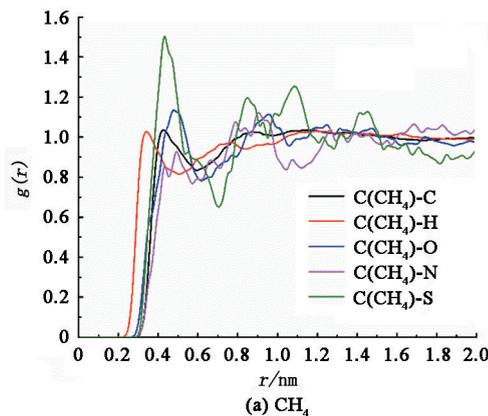


图 9 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 中碳原子与干酪根中各种原子之间的径向分布函数

Fig. 9 RDFs between carbon atoms in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> and atoms in kerogen

由图 9(a)看出,CH<sub>4</sub> 中碳原子与干酪根中 S 原子的径向分布函数峰值最大,位置为 0.43 nm,后面还出现多次峰值,是因为 S 原子在干酪模型中以芳香烃形式存在,其半径较大(与 O 原子比较),有较强的极性,容易形成电负性,和 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 有较强的相互作用。CH<sub>4</sub> 中碳原子与其他原子的作用的峰值大小相近,出现位置依次为 H 原子(0.33 nm),C 原子(0.43 nm) O 原子(0.47 nm) 和 N 原子(0.91 nm)。与 CH<sub>4</sub> 相似,CO<sub>2</sub> 分子中碳原子与干酪根中 S 原子的径向分布函数峰值也为最大,位于 0.43 nm 处。不同的是,与 N 原子形成的径向分布函数峰值也较大,位于 0.39 nm 处,可能是因为干酪根模型中存在 N—H 键,只与 CO<sub>2</sub> 有较强的作用。模型中 O

原子均是以“桥”的作用连接碳原子,没有形成极性的羟基(—OH),能与CH<sub>4</sub>或CO<sub>2</sub>有较强的作用<sup>[32]</sup>,所以两种气体与O原子的作用并不明显,与之前学者研究结果有所区别<sup>[13,17,29]</sup>。

### 2.3 体积应变

多孔介质的孔隙度、渗透率和变形对流体在其中的运移有着重要的影响。有机质中含有大量的孔隙,吸附CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>会使其产生膨胀变形,降低渗透率影响气体的运移,反之,气体的解吸也会使有机质收缩,增大渗透率,有利于气体的运移,因此有必要对有机质由于吸附解吸而产生的形变进行研究。Coussy<sup>[33]</sup>的模型研究孔隙中的游离态流体对孔隙介质体积形变的影响,而没有考虑吸附带来的变化。Brochard等<sup>[34-35]</sup>扩展Coussy<sup>[33]</sup>的模型,包含吸附对多孔介质体积的影响:

$$\varepsilon = -\frac{p}{K} + \frac{C_{CH_4}}{K} \int_{-\infty}^{\mu_{CH_4}} n_{CH_4} d\mu_{CH_4} + \frac{C_{CO_2}}{K} \int_{-\infty}^{\mu_{CO_2}} n_{CO_2} d\mu_{CO_2} \quad (4)$$

式中, $\varepsilon$ 为体积应变; $K$ 为体积模量; $C_{CH_4}$ 和 $C_{CO_2}$ 分别为CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>气体的耦合常数; $n_{CH_4}$ 和 $n_{CO_2}$ 分别为CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>气体的绝对吸附量; $\mu_{CH_4}$ 和 $\mu_{CO_2}$ 为CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>气体的化学势。由于

$$d\mu_i = RT d \ln f_i, i = CH_4, CO_2, \quad (5)$$

其中, $f_i$ 为两种气体对应的逸度,根据式(5)和(6)得到

$$\varepsilon = -\frac{p}{K} + \frac{C_{CH_4}}{K} \int_0^{f_{CH_4}} \frac{n_{CH_4} RT}{f_{CH_4}} df_{CH_4} + \frac{C_{CO_2}}{K} \int_0^{f_{CO_2}} \frac{n_{CO_2} RT}{f_{CO_2}} df_{CO_2} \quad (6)$$

通过式(7)和常数 $C_{CH_4} = 6.05$ 、 $C_{CO_2} = 7.60$ 、 $K = 2.65 \text{ GPa}$ <sup>[34]</sup>以及吸附量,可计算出体积应变,结果见图10。可以看出,体积应变随着压力的变大迅速变大,达到最大值,随着压力的继续增大,体积应变会缓慢减小。体积应变是由吸附引起的膨胀和压力作用的压缩共同引起,在低压阶段吸附起主要作用,而在高压阶段压缩发挥更明显的作用,两种作用的平衡位置对应着体积应变的最大值。在CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的混合气体吸附中,体积应变最大值随着CO<sub>2</sub>的摩尔分数变大而变大,同时对应着较小的压力,最大值约为4.5%~7.5%,大于Majewska<sup>[19]</sup>和Zhang<sup>[13]</sup>等对煤研究的体积应变数值。本文模型有较小的密度、较大的孔隙空间和孔隙度,因此产生较大的吸附量,进而引起较大的体积应变。

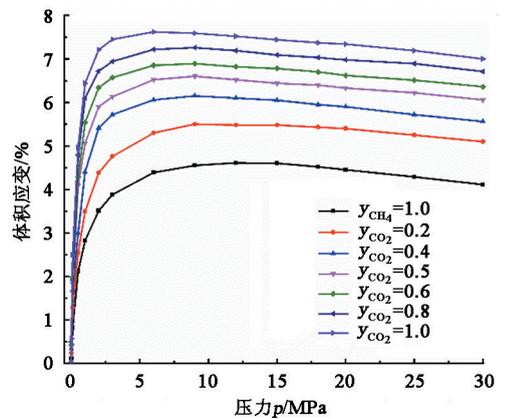


图10 不同气体组分的体积应变

Fig. 10 Volumetric strain for different gas compositions

### 2.4 模型验证

借用文献[10]的实验数据分析本文模型和模拟方法的可靠性,文献[10]模拟了甲烷在F400活性炭中的吸附,模型计算和模拟结果对比见图11。可以看出,在低压部分(<3 MPa)模拟结果与计算结果基本一致,说明模型和计算方法的可靠性,高压部分的模拟结果偏大主要有两种原因:一是本文模型有着较大的孔隙度,较大的孔隙在高压的条件下能容纳较大的吸附量;二是因为实验温度(318.15 K)高于模拟温度(298 K),高温会影响CH<sub>4</sub>气体的吸附。

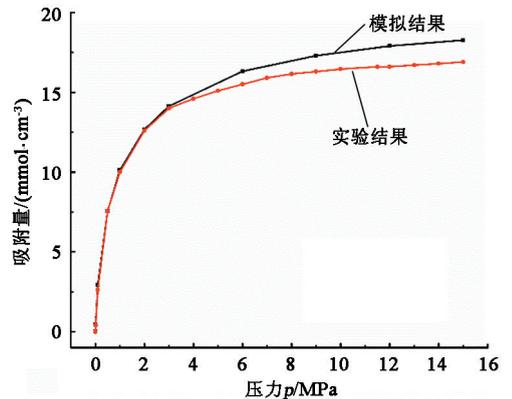


图11 模型计算与模拟结果对比

Fig. 11 Comparison between calculation results and simulation results

## 3 结论

(1) CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>两种气体在干酪根中吸附符合Langmuir吸附规律,可以使用Langmuir方程进行拟合。在相同的压力和温度下,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>吸附选择性会随着CO<sub>2</sub>摩尔分数和压力的增大而减小,CO<sub>2</sub>更易被干酪根吸附。

(2) CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>两种气体在干酪根孔隙表面会

形成稳定的吸附层。干酪根与CO<sub>2</sub>有较强的相互作用,干酪根中不同的原子对吸附起着不同的作用,S对CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>两种气体均有较强的作用。没有形成极性羟基(—OH)的氧产生的作用并不明显。

(3)干酪根本体的体积变化是由吸附和外界压力共同作用的结果。在低压阶段吸附是引起的体积应变起主要原因;在高压阶段,压力对体积应变发挥明显作用。

### 参考文献:

- [1] 张金川,汪宗余,聂海宽,等.页岩气及其勘探研究意义[J].现代地质,2008,22(4):640-646.  
ZHANG Jinchuan, WANG Zongyu, NIE Haikuan, et al. Shale gas and its significance for exploration[J]. Geoscience, 2008,22(4):640-646.
- [2] 姚军,孙海,黄朝琴,等.页岩气藏开发中的关键力学问题[J].中国科学,2013,43(12):1527-1547.  
YAO Jun, SUN Hai, HUANG Zhaoqin, et al. Key mechanical problems in the development of shale gas reservoirs[J]. Scientia Sinica, 2013,43(12):1527-1547.
- [3] 孙海,姚军,孙致学,等.页岩气数值模拟技术进展及展望[J].油气地质与采收率,2012,19(1):46-49.  
SUN Hai, YAO Jun, SUN Zhixue, et al. Recent development and prospect on numerical simulation of shale gas reservoirs[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2012,19(1):46-49.
- [4] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG bulletin, 2002,86(11):1921-1938.
- [5] AMBROSE R J, HARTMAN R C C, AKKUTLU I Y. Multi-component sorbed-phase considerations for shale gas-in-place calculations [R]. SPE 141416, 2011.
- [6] 张雪芬,陆现彩,张林晔,等.页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义[J].地球科学进展,2010,25(6):597-604.  
ZHANG Xuefen, LU Xiancai, ZHANG Linye, et al. Occurrences of shale gas and their petroleum geological significance[J]. Advances in Earth Science, 2010,25(6):597-604.
- [7] MOSHER K, HE J, LIU Y, et al. Molecular simulation of methane adsorption in micro-and mesoporous carbons with applications to coal and gas shale systems[J]. International Journal of Coal Geology, 2013,109/110:36-44.
- [8] TENNEY C M, LASTOSKIE C M. Molecular simulation of carbon dioxide adsorption in chemically and structurally heterogeneous porous carbons [J]. Environmental Progress, 2006,25(4):343-354.
- [9] BILLEMONT P, COASNE B, de WEIRELD G. An ex-

perimental and molecular simulation study of the adsorption of carbon dioxide and methane in nanoporous carbons in the presence of water[J]. Langmuir, 2011,27(3):1015-1024.

- [10] BILLEMONT P, COASNE B, de WEIRELD G. Adsorption of carbon dioxide, methane, and their mixtures in porous carbons; effect of surface chemistry, water content, and pore disorder[J]. Langmuir, 2013,29(10):3328-3338.
- [11] GENSTERBLUM Y, BUSCH A, KROOSS B M. Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on organic material [J]. Fuel, 2014,115:581-588.
- [12] GENSTERBLUM Y, MERKEL A, BUSCH A, et al. High-pressure CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture [J]. International Journal of Coal Geology, 2013,118:45-57.
- [13] ZHANG J, LIU K, CLENNELL M B, et al. Molecular simulation of CO<sub>2</sub>—CH<sub>4</sub> competitive adsorption and induced coal swelling[J]. Fuel, 2015,160:309-317.
- [14] YANG N, LIU S, YANG X. Molecular simulation of preferential adsorption of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in Na-montmorillonite clay material [J]. Applied Surface Science, 2015,356:1262-1271.
- [15] KUMAR K V, MILLER E A, RODRIGUEZ-REINOSO F. Effect of pore morphology on the adsorption of methane/hydrogen mixtures on carbon micropores [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012,116(21):11820-11829.
- [16] KURNIAWAN Y, BHATIA S K, RUDOLPH V. Simulation of binary mixture adsorption of methane and CO<sub>2</sub> at supercritical conditions in carbons [J]. AIChE Journal, 2006,52(3):957-967.
- [17] LU X, JIN D, WEI S, et al. Competitive adsorption of binary CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture in nanoporous carbons: effect of edge-functionalization [J]. Nanoscale, 2015,7(3):1002-1012.
- [18] SHARMA A, NAMSANI S, SINGH J K. Molecular simulation of shale gas adsorption and diffusion in inorganic nanopores [J]. Molecular Simulation, 2015,41(5/6):414-422.
- [19] MAJEWSKA Z, CEGLARSKA-STEFANSKA G, MAJEWSKI S, et al. Binary gas sorption/desorption experiments on a bituminous coal; simultaneous measurements on sorption kinetics, volumetric strain and acoustic emission [J]. International Journal of Coal Geology, 2009,77(1/2):90-102.

- [20] 王海柱, 沈忠厚, 李根生. 超临界 CO<sub>2</sub> 开发页岩气技术[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(3): 30-35.  
WANG Haizhu, SHEN Zhonghou, LI Gensheng. Feasibility analysis on shale gas exploitation with supercritical CO<sub>2</sub>[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2011, 39(3): 30-35.
- [21] UNGERER P, COLLELL J, YIANNOURAKOU M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: influence of organic type and maturity[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(1): 91-105.
- [22] KONSTAS K, OSL T, YANG Y, et al. Methane storage in metal organic frameworks [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(33): 16698-16708.
- [23] SARKISOV L, HARRISON A. Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials [J]. Molecular Simulation, 2011, 37(15): 1248-1257.
- [24] DUREN T, MILLANGE F, FERREY G, et al. Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(42): 15350-15356.
- [25] SUN H. Compass: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [26] REID R C, PRAUSNITZ J M, POLING B E. The properties of gases and liquids[M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1987.
- [27] BRUNAUER S, DEMING L S, DEMING W E, et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases [J]. Journal of the American Chemical Society, 1940, 62(7): 1723-1732.
- [28] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [29] LIU Y, WILCOX J. Effects of surface heterogeneity on the adsorption of CO<sub>2</sub> in microporous carbons[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(3): 1940-1947.
- [30] SONG Q, GUO X, YUAN S, et al. Molecular dynamics simulation of sodium dodecyl benzene sulfonate aggregation on silica surface [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(6): 1053-1058.
- [31] FUJITA T, WATANABE H, TANAKA S. Effects of salt addition on strength and dynamics of hydrophobic interactions[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 434(1/2/3): 42-48.
- [32] JOUBERT J I, GREIN C T, BIENSTOCK D. Effect of moisture on the methane capacity of American coals[J]. Fuel, 1974, 53(3): 186-191.
- [33] COUSSY O. Poromechanics [M]. New York: John Wiley and Sons, 2004.
- [34] BROCHARD L, VANDAMME M, PELLENQ R J M. Poromechanics of microporous media[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2012, 60(4): 606-622.
- [35] BROCHARD L, VANDAMME M, PELLENQ R J M, et al. Adsorption-induced deformation of microporous materials: coal swelling induced by CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> competitive adsorption[J]. Langmuir, 2012, 28(5): 2659-2670.

(编辑 刘为清)