

页岩变形干酪根中甲烷吸附-解吸特征分子模拟

黄亮^{1,2,3},徐侦耀²,陈秋桔²,田宝华²,杨琴²,冯鑫霓²,曲自硕²,杨哲²,安思润²(1. 成都理工大学 油气藏地质及开发工程全国重点实验室,四川 成都 610059;2. 成都理工大学 能源学院,四川 成都 610059;
3. 加州大学伯克利分校 化学学院,加利福尼亚 伯克利 94720)

摘要:目前干酪根中甲烷吸附-解吸行为研究主要基于固定孔隙结构开展,干酪根孔隙变形对甲烷吸附-解吸的影响规律和作用机制尚不十分清楚。采用分子模拟方法研究了页岩干酪根中甲烷吸附-解吸行为及耦合的孔隙变形特征。构建和表征了干酪根纳米孔隙模型,研究了压力对干酪根变形的影响规律;用蒙特卡洛和分子动力学耦合方法,分析了甲烷吸附与干酪根变形的耦合特征;基于高压下吸附平衡的干酪根模型,进行了甲烷解吸模拟,研究了甲烷解吸滞后特征及解吸滞后成因。研究结果表明:①ⅡD型干酪根中极微孔为运移主通道,孤立的超微孔受孔隙变形影响具有运移潜力。②干酪根孔隙结构在压力上升和下降循环中基本上有可逆变化规律。③干酪根吸附变形过程分为体积膨胀和孔隙重组2个阶段。④结构变形可提高甲烷吸附能力,甲烷选择性吸附于干酪根中非均质的强亲和性位点,导致干酪根孔隙空间发生明显改变。⑤干酪根变形结构中观察到较小的解吸滞后环,孔隙变形是解吸滞后的重要诱因,吸附-解吸热力学差异与毛管凝聚效应不是甲烷解吸滞后现象产生的原因。

关键词:吸附;解吸滞后;变形;分子模拟;干酪根;页岩气

中图分类号:TE311 **文献标识码:**A

Molecular simulation of methane adsorption/desorption characteristics of deformed kerogen in shales

HUANG Liang^{1,2,3}, XU Zhenyao², CHEN Qiuji², TIAN Baohua², YANG Qin², FENG Xinni²,
QU Zishuo², YANG Zhe², AN Sirun²

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059, China; 2. College of Energy, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059, China; 3. College of Chemistry, University of California, Berkeley, California, 94720, USA)

Abstract: Current studies on the methane adsorption/desorption behavior in kerogen are primarily conducted based on fixed pore structures. Consequently, the influence patterns and mechanisms of the pore deformation of kerogen on methane adsorption/desorption remain poorly understood. Using molecular simulation, we explore both the methane adsorption/desorption behavior in shale kerogen and the coupled pore deformation characteristics. By constructing and characterizing a nanopore model of kerogen, we investigate the influence of pressure on kerogen deformation. Using a coupling method combining Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) and molecular dynamics (also referred to as the GCMC-MD method), we analyze the coupling characteristics of methane adsorption and kerogen deformation. Additionally, through methane desorption simulation using a kerogen model under high-pressure adsorption equilibrium, we investigate the characteristics and causes of methane desorption hysteresis. The results indicate that ultramicropores in Type II D kerogen serve as the primary migration pathways, while isolated ultramicropores also have the potential to act as migration pathways due to the influence of pore deformation. The pore structures of kerogen generally are reversible during the pressure increase and decrease cycles. The methane adsorption-induced kerogen deformation can be divided into two stages: volume expansion and pore reorganization. The structural deformation of kerogen enhances the methane adsorption capacity, while the selective adsorption of methane onto high-affinity

收稿日期:2024-10-16;修回日期:2025-05-15。

第一作者简介:黄亮(1991—),男,博士、研究员,非常规油气藏评价与开发。E-mail: huangliang@cdut.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(52204031);四川省自然科学基金项目(2023NSFSC0947)。

heterogeneous sites in kerogen leads to pronounced changes in pore space. Small desorption hysteresis loops are observed within the deformed structures of kerogen. The methane desorption hysteresis is primarily caused by pore deformation rather than the thermodynamic differences between adsorption and desorption and the capillary condensation effect.

Key words: adsorption, desorption hysteresis, deformation, molecular simulation, kerogen, shale gas

引用格式: 黄亮, 徐侦耀, 陈秋桔, 等. 页岩变形干酪根中甲烷吸附-解吸特征分子模拟[J]. 石油与天然气地质, 2025, 46(3): 995-1005. DOI: 10.11743/ogg20250320.

HUANG Liang, XU Zhenyao, CHEN Qiujie, et al. Molecular simulation of methane adsorption/desorption characteristics of deformed kerogen in shales[J]. Oil & Gas Geology, 2025, 46(3): 995-1005. DOI: 10.11743/ogg20250320.

“双碳”目标背景下, 低碳绿色的页岩气仍将是“十四五”期间中国天然气增量市场的主力, 对实现中国化石能源战略性接替具有重要意义^[1]。页岩气吸附-解吸机理是落实页岩气地质储量和阐释页岩气产出规律必须攻克的难题^[2]。深化页岩气吸附-解吸基础理论认识, 可有效支撑页岩气科学高效开发, 推动页岩气及其衍生的绿色低碳优势产业高质量发展, 助力川渝“气大庆”建设与国家“双碳”目标实现^[1-3]。

干酪根是页岩有机质的主体骨架, 约占总有机质的80%~90%, 超过80%的油气可由干酪根转化形成^[4]。由于纳米孔隙发育且孔隙比表面积巨大, 干酪根中吸附气含量丰富^[5]。明确页岩干酪根中甲烷微观吸附特征有助于准确评估页岩气地质储量。页岩气解吸是吸附的逆过程, 是页岩气渗流的起点和基础, 与页岩气井生产中后期稳产动态紧密相关。明确干酪根中甲烷解吸特征可为页岩气产出规律评价、开发方案制定及后期增产措施规划提供理论支撑。另外, 页岩干酪根为不定型高分子聚合物, 其结构变形与甲烷吸附-解吸存在强烈的流固耦合作用^[6]。复杂的甲烷吸附-解吸行为使得纳米孔隙结构发生不同程度变形, 纳米孔隙变形导致甲烷吸附-解吸行为更加复杂。考虑干酪根孔隙变形是准确描述干酪根中甲烷微观吸附-解吸特征的关键。

等温吸附-解吸实验是研究页岩气吸附-解吸特征的有效手段, 多位学者测试了甲烷在页岩中的等温吸附-解吸曲线^[7-11], 分析了不同因素对吸附-解吸的影响规律^[12-16]。部分学者基于重量法测试甲烷在页岩干酪根中的吸附-解吸曲线, 发现甲烷解吸存在滞后现象^[8-10]。结合数学模型校正, 通过室内实验测试能够还原变形干酪根中的甲烷吸附-解吸特征, 但无定型粉末状干酪根样品在吸附-解吸中的变形行为测试极具挑战性。此外, 基于干酪根粉末样品的实验测试较为宏观, 无法分析干酪根纳米孔隙中的甲烷吸附-解吸行为及孔隙变形特征。

分子模拟对纳米孔隙中流体行为的描述具有良好的适应性, 是研究页岩气微观吸附-解吸行为的强有力手段。部分学者基于分子模拟方法研究甲烷在伊利石^[17-18]和干酪根^[19]中的吸附行为, 探究甲烷在页岩复合孔隙中的微观动用特征^[20], 但主要基于固定孔隙结构开展, 未考虑孔隙变形的影响^[21-24]。部分学者对比了甲烷在干酪根变形和固定孔隙结构中的吸附量差异, 但未取得一致认识^[25-26], 孔隙变形对甲烷吸附的影响规律尚待明确。目前, 基于分子模拟的页岩气解吸研究鲜有报道。部分学者在页岩气流动模拟中讨论页岩气解吸特征, 未量化页岩气解吸行为^[27-28]。部分学者基于简单狭缝孔隙模拟甲烷吸附-解吸曲线, 未观察到解吸滞后现象, 模拟未考虑孔隙连通性和变形的影响^[29]。甲烷在干酪根变形孔隙中的解吸滞后特征有待探究。

为此, 本文采用分子模拟方法研究页岩干酪根吸附-解吸及变形特征。首先, 构建ⅡD型干酪根纳米孔隙模型, 并表征其微观孔隙结构; 接着, 对比压力上升和下降循环中干酪根的变形特征; 然后, 研究甲烷吸附与干酪根变形的耦合行为; 最后, 探究甲烷在干酪根中的解吸滞后特征和成因。

1 分子模拟方法

1.1 干酪根孔隙建模

针对典型的海相页岩气储层, 本文选取处于过成熟阶段的ⅡD型干酪根构建纳米孔隙模型, 干酪根结构单元的构建借鉴 Ungerer 等^[30]的研究成果, 化学式为 $C_{175}H_{102}O_9N_4S_2$ 。干酪根化学结构的碳骨架为多环芳烃团簇, 各团簇由脂肪短链或分支链连接, 碳骨架上存在 O, N 和 S 元素构成的杂原子官能团^[31-32]。

干酪根纳米孔隙模型的构建包括初始模型构建和模型结构弛豫 2 个阶段。首先, 将 30 个干酪根结构单元随机投放至 1 个立方模拟盒子中, 通过调整盒子

尺寸构建密度为 0.1 g/cm^3 的初始模型^[24-25,33-34],初始模型在空间3个坐标方向的尺寸均为 10.7 nm 。然后,基于表1中的弛豫流程优化干酪根结构,主要包括初期NVT系综(固定模型体积、温度和原子数量)下的高温弛豫以及随后NPT系综(固定模型温度、压力和原子数量)下的退火模拟。如图1a所示,干酪根密度在结构弛豫中逐渐收敛于 $(1.220 \pm 0.004) \text{ g/cm}^3$,与前期研究的同类型干酪根密度 $[(1.220 \pm 0.040) \text{ g/cm}^3]$ ^[35]基本一致,表明构建的干酪根纳米孔隙模型(图1b)合理。

本文模拟工作通过LAMMPS分子模拟程序开展,干酪根模型由PCFF力场描述,主要力场参数如表2所示。模拟体系采用周期性边界条件,时间步长为 1 fs ,温度和压力由Nosé-Hoover方法控制。原子间相互作用包括范德华作用和库伦作用,范德华作用采用Lennard-Jones 9-6势计算,截断半径为 1.4 nm ,长程作用由Ewald加和方法校正。Lennard-Jones 9-6势计算公式如下:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中: $U(r_{ij})$ 为粒子*i*和粒子*j*之间的范德华作用势,kcal/mol; r_{ij} 为粒子*i*和粒子*j*之间的距离,Å; ε_{ij} 为粒子*i*和粒子*j*之间的势阱深度,kcal/mol; σ_{ij} 为势能为0时粒子*i*和粒子*j*之间的距离,Å。

1.2 干酪根模型孔隙结构表征

干酪根孔隙结构包括孔径分布(PSD)和孔隙空间分布。其中,孔径分布曲线基于干酪根中的可接触表面计算,由Metropolis蒙特卡洛积分法^[36]获取;孔隙空间分布基于干酪根中的康纳利表面计算,通过3V Web程序^[37]获取。图2a所示为康纳利面和可接触面示意图,康纳利面为球形探针边缘与岩石颗粒表面的接触面,可近似反映岩石内部真实的孔隙结构;可接触面为岩石颗粒表面上探针球心的轨迹面,可近似反映岩石内部流体可接触的孔隙结构。

图2b所示为表征的干酪根孔径分布曲线,其中探针直径为氦气的动力学直径。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)最新提出的命名法^[38],ⅡD型干酪根孔隙主要为孔径小于 7 Å 的超微孔,在 9 Å 和 10 Å 附

表1 干酪根模型弛豫流程

Table 1 Relaxation process of the kerogen model

步骤	系综	温度/K	压力/MPa	密度/(g/cm ³)	模拟时间/ps
1	NVT	300	—	0.100	100
2	NVT	300 ~ 1 000	—	0.100	100
3	NVT	1 000	—	0.100	100
4	NPT	700 ~ 1 000	10.0	0.100 ~ 1.130	100
5	NPT	500 ~ 700	10.0	1.130 ~ 1.180	100
6	NPT	300 ~ 500	10.0	1.180 ~ 1.210	100
7	NPT	300	0.1 ~ 10.0	1.210 ~ 1.220	100
8	NPT	300	0.1	1.220 ± 0.004	300

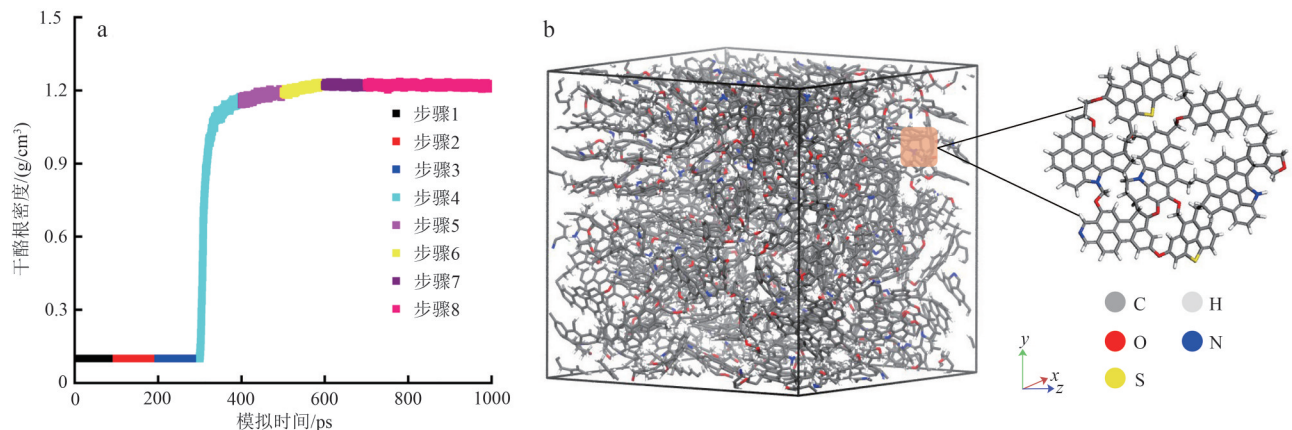


图1 干酪根结构弛豫及平衡的纳米孔隙模型

Fig. 1 Structural relaxation and annealing of the nanopore model of kerogen

a. 结构弛豫中干酪根密度变化;b. 干酪根纳米孔隙模型示意图

表2 干酪根模型中的PCFF力场参数

Table 2 Parameters of the polymer consistent force field (PCFF) in the model of kerogen

分子类型	原子类型	$\epsilon/(\text{kcal/mol})$	$\sigma/\text{\AA}$
干酪根	oc	0.240	3.535
	c5	0.064	4.010
	cp	0.064	4.010
	npc	0.134	4.070
	c2	0.054	4.010
	hc	0.020	2.995
	cs	0.064	4.010
	c1	0.054	4.010
	sp	0.071	4.027
	nh	0.134	4.070
	hn	0.013	1.098
	np	0.041	3.570
	c3	0.054	4.010
甲烷	c	0.054	4.010
	hc	0.020	2.995

近存在少量极微孔。由图2c所示,ⅡD型干酪根结构中极微孔的内部连通性较好,超微孔主要以孤立孔形式存在。由图2d—f可见,干酪根骨架中的孔隙具有较好的外部连通性。ⅡD型干酪根中极微孔内部和外部连通性均较好,是流体运移的主要通道。超微孔虽

然内部连通性较差,但考虑到干酪根的柔性结构,认为超微孔也具有一定的运移潜力。

1.3 吸附-解吸模拟细节

本文采用巨正则蒙特卡洛(GCMC)算法和分子动力学(MD)算法耦合的方法(GCMC-MD方法)模拟甲烷在干酪根纳米孔隙中的吸附-解吸行为及其诱导的干酪根变形特征。其中,GCMC算法通过执行甲烷分子的插入和删除实现甲烷吸附-解吸的模拟,提供流体压力;MD算法在NPT系综下执行,可同时实现甲烷分子热运动以及干酪根变形的模拟,提供干酪根骨架承压。本文中干酪根基质模型的最大孔径约为1.00 nm,甲烷分子的动力学直径为0.38 nm,综合考虑干酪根基质孔隙大小和甲烷分子不规则排列时的吸附层厚度,甲烷在干酪根基质模型中主要以绝对吸附状态赋存。甲烷与干酪根基质体系中的分子间相互作用力场参数由Lorentz-Berthelot混合规则确定:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3)$$

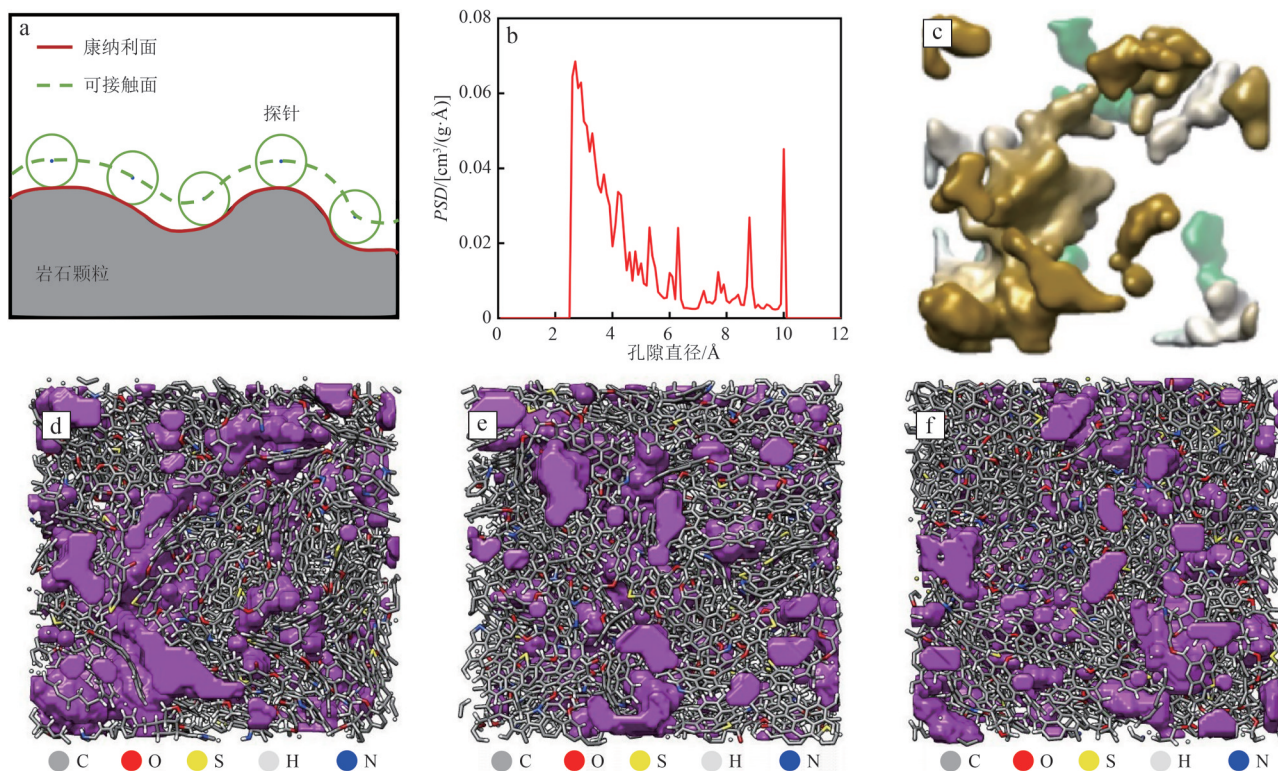


图2 干酪根孔隙结构

Fig. 2 Pore structures of kerogen

a. 康纳利面和可接触面示意图;b 干酪根孔径分布曲线(探针直径为2.6 Å);c. 干酪根孔隙空间分布示意图(紫色部分代表孔隙空间);d. 干酪根骨架与孔隙(正视图);e. 干酪根骨架与孔隙(侧视图);f. 干酪根骨架与孔隙(俯视图)

式中: ε_i 和 ε_j 分别为粒子 i 之间的势阱深度和粒子 j 之间的势阱深度,kcal/mol; σ_i 和 σ_j 分别为势能为0时粒子 i 之间的距离和粒子 j 之间的距离,Å。

GCMC-MD方法基于化学势控制甲烷吸附-解吸的流体压力。在体相系统中,利用GCMC-MD方法在NVT系综下可获取化学势与压力的对应关系。如图3a所示,甲烷流体压力随化学势增加呈先缓慢增加后迅速增加的趋势。吸附-解吸模拟输出甲烷在干酪根孔隙中的总气体量,其可转换为过剩吸附量:

$$n_e = n_t - \rho V_p \quad (4)$$

式中: n_e 为过剩吸附量,mmol/g; n_t 为总气体量,mmol/g; ρ 为甲烷体相密度,mmol/cm³; V_p 为孔隙中甲烷可接触体积,cm³/g。

GCMC-MD模拟方法中每次循环都包括初期的10 000个MD步和后期的2 500个GCMC步,模拟中MD步和GCMC步不断迭代循环直到吸附-解吸达到平衡。本文结合干酪根中总气体量、系统能量组成以及干酪根体积判断吸附-解吸平衡。GCMC-MD模拟中的MD算法在NPT系综下开展,其中,系统温度为338 K,系统压力与化学势对应的流体压力相同。GCMC-MD模拟结束后,选取平衡后的干酪根分子构型共100帧,通过表征每一帧干酪根分子构型的孔隙结构参数,从而确定相应条件下的平均孔隙结构参数及其标准偏差。在吸附-变形耦合中,干酪根模型在零有效应力条件下发生变形,干酪根体积应变为:

$$\zeta = 100 \frac{V_\xi - V_i}{V_i} \quad (5)$$

式中: ζ 为干酪根体积应变,%; V_i 为吸附前的干酪根体积,Å³; V_ξ 为吸附-变形后的干酪根体积,Å³。

图3b所示为模拟的甲烷压力-密度曲线与美国国家标准与技术研究院(NIST)数据以及Peng-Robinson状态方程(PR-EOS)预测结果的对比。MD方法在NPT系综下模拟得到的甲烷压力-密度曲线与NIST数据和PR-EOS预测结果基本一致,表明甲烷模型及对应的力场参数准确。结合甲烷化学势-压力曲线,利用GCMC-MD方法模拟得到的甲烷压力-密度曲线与NIST数据和PR-EOS预测结果符合良好,表明采用的GCMC-MD方法以及构建的化学势-压力对应关系合理可靠。

2 压力对干酪根变形的影响

页岩气吸附-解吸是气固作用与压力作用的耦合过程,随压力增加,页岩气发生吸附,气固作用增强;随压力减小,页岩气发生解吸,气固作用减弱。气固作用和压力作用均会导致干酪根变形,为探究压力作用下的干酪根变形特征,本部分在无气固作用条件下研究压力对干酪根孔隙结构的影响规律,检验干酪根孔隙结构在压力上升和下降循环中的变化是否可逆。压力影响的研究利用MD方法在NPT系综下开展,模拟温度为338 K,压力首先从0.10 MPa逐步升高至30.40 MPa,然后逐步降回至0.10 MPa。通过实时监控干酪根模型体积、温度、压力和能量确保每个模拟点达到平衡。在每个压力点下,采用直径为氦气动力学直径的探针,基于可接触面计算干酪根模型的孔隙度、孔隙比表面积和孔径分布曲线,基于康纳利面计算干酪根模型中的孔隙空间分布。

表3为不同压力下的干酪根体积、孔隙度和孔隙比表面积。随压力逐步增加,干酪根模型体积逐渐减

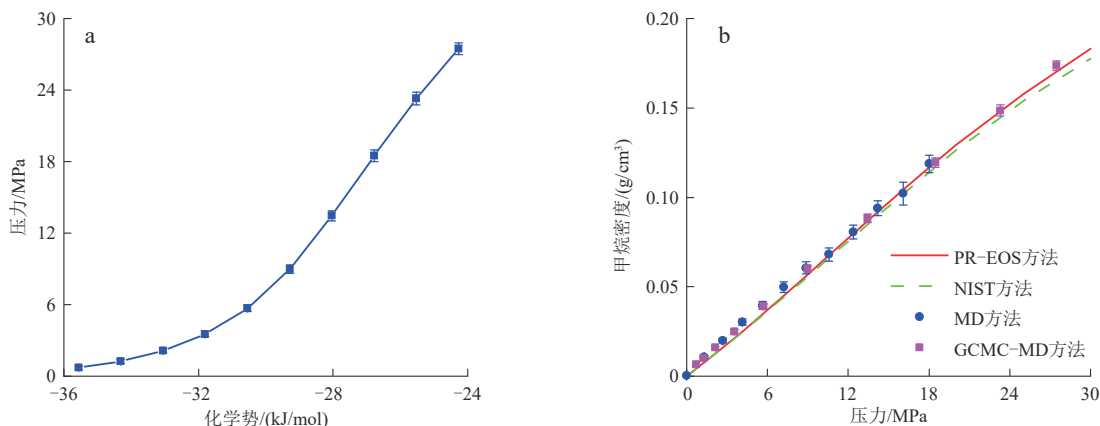


图3 甲烷模型及吸附模拟方法验证结果

Fig. 3 Validation results of the methane model and adsorption simulation method

a. 甲烷化学势-压力曲线;b. 甲烷压力-密度曲线

表3 不同压力下干酪根孔隙结构参数

Table 3 Pore structure parameters of kerogen under varying pressures

压力/MPa	模型体积/ $\text{\AA}^3$	孔隙度/%	孔隙比表面积/ (m^2/g)
0.10	$101\,310 \pm 206$	16.4 ± 0.3	567.1 ± 15.4
10.13	$100\,911 \pm 197$	15.9 ± 0.2	545.1 ± 8.2
20.27	$100\,463 \pm 251$	15.7 ± 0.4	533.1 ± 18.2
30.40	$100\,188 \pm 218$	14.9 ± 0.3	505.8 ± 11.0
20.27	$100\,373 \pm 206$	15.2 ± 0.2	512.3 ± 4.4
10.13	$100\,543 \pm 222$	15.7 ± 0.3	534.3 ± 14.5
0.10	$100\,842 \pm 373$	16.1 ± 0.2	550.9 ± 7.0

小,干酪根受到压缩作用,模型中的孔隙度和孔隙比表面积均减小。压力由0.10 MPa增加至30.40 MPa,干酪根模型体积、孔隙度和孔隙比表面积分别降低1.1%,9.1%和10.8%。随压力从30.40 MPa逐步降回至0.10 MPa,干酪根发生膨胀,模型体积、孔隙度和孔隙比表面积均增加,平均增加幅度分别为0.7%,8.1%和8.9%。在相同压力下,干酪根在压力下降阶段的平均体积、孔隙度和孔隙比表面积略低于压力上升阶段的结果。考虑模拟的标准偏差,可认为干酪根

体积、孔隙度和孔隙比表面积在压力上升和下降循环中呈准可逆性变化规律。

图4所示为不同压力下干酪根的孔径分布曲线和孔隙空间分布。在压力上升阶段,干酪根中孔径较大的极微孔受到压缩作用,干酪根孔隙的最大孔径逐渐减小;压力升高对干酪根中超微孔的影响较小,不同压力下孔径介于2.6~7.0 $\text{\AA}$ 范围的孔径分布曲线段差异较小。在压力下降阶段,干酪根中超微孔的孔径分布曲线段变化较小,极微孔的最大孔径逐渐增加,极微孔发生膨胀。压力上升和下降对于干酪根中极微孔的最大孔径具有相反的作用规律。如图4c所示,在10.13 MPa压力下,压力上升阶段和下降阶段的干酪根孔径分布曲线在超微孔孔径范围吻合较好,在极微孔孔径范围存在微小差异,表明压力上升和下降对于干酪根孔径分布曲线具有准可逆的影响。如图4d所示,对比压力上升阶段和下降阶段,干酪根的孔隙空间分布在10.13 MPa压力下的差异较小:极微孔的孔径存在较小变化,部分超微孔的位置发生一定改变,干酪根中的孔隙连通性基本不变。在压力上升和下降阶段,干酪根孔隙结构整体呈准可逆的变化规律。

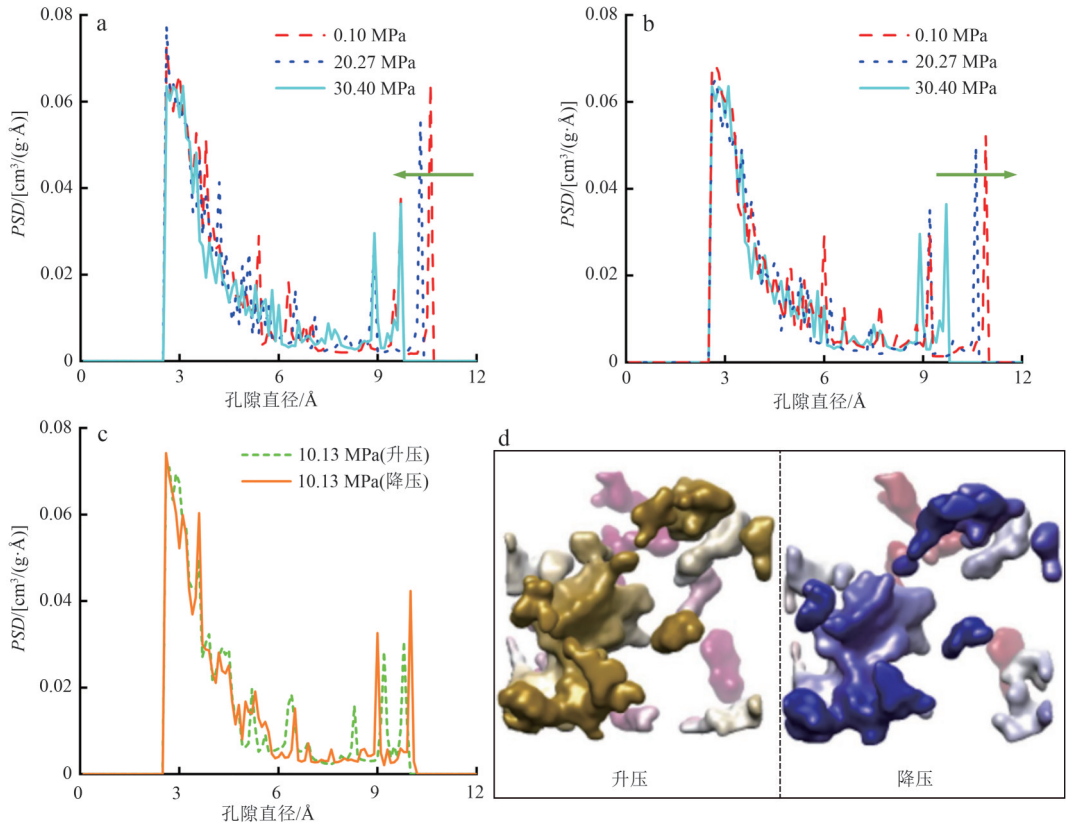


图4 不同压力下干酪根的孔隙结构

Fig. 4 Kerogen pore structures under varying pressures

a. 升压过程孔径分布曲线变化;b. 降压过程孔径分布曲线变化;c. 干酪根孔径分布曲线对比(10.13 MPa);d. 干酪根孔隙空间分布对比(10.13 MPa)

3 干酪根吸附-变形耦合特征

3.1 干酪根吸附-变形特征

柔性干酪根中甲烷吸附与结构变形是耦合的物理过程:甲烷吸附使得气固作用增强,加剧干酪根的结构变形,而干酪根结构变形改变了甲烷的赋存空间,进而影响了气体的吸附行为。本部分采用GCMC-MD方法模拟甲烷在干酪根纳米孔隙中的吸附行为及其诱导的干酪根变形特征,模拟温度为338 K。图5a对比了甲烷在变形和固定干酪根孔隙结构中的吸附曲线。甲烷量在变形和固定孔隙结构中呈现类似的变化趋势:随压力增加,总气体量逐渐增加,过剩吸附量首先在7.40 MPa处增加至最大值,随后逐渐减小。变形和固定结构中的甲烷量大小在较低压力(0.20 MPa)下差异较小,但在更高压力下差异显著。在1.11~19.05 MPa范围,变形结构中的总气体量是固定结构中结果的1.55~1.61倍,过剩吸附量是固定结构中结果的1.60~2.12倍。干酪根结构变形可大幅度提高甲烷赋存能力,在分子层面,甲烷分子进入干酪根分子间孔隙之后,与干酪根孔壁

分子发生吸附相互作用,吸附作用排斥孔壁产生溶胀效应,使得干酪根孔隙空间增大,进而导致甲烷吸附量增大。目前基于固定孔隙预测页岩气储量,如忽略孔隙变形的影响,会导致预测的储量偏低。因此,储量计算模型中需要考虑孔隙变形的影响。

图5b所示为干酪根在吸附变形中的体积应变曲线。干酪根体积应变曲线呈Langmuir I型曲线特征,体积应变在4.15 MPa后仅有微小变化,最大值为0.75%。随吸附量和压力增加,干酪根体积首先发生膨胀,然后趋于稳定。低压条件下,气体吸附量迅速增加,气固作用急剧增强,导致干酪根膨胀;高压条件下,压力的压缩作用和气体吸附诱导的膨胀作用相互平衡,使得干酪根体积基本不变。图5c所示为干酪根在吸附变形中的孔隙度变化曲线,孔隙度由直径为甲烷动力学直径的探针探测,选用甲烷探针能够准确还原甲烷吸附诱导的孔隙结构变形特征。与干酪根体积变化对应,干酪根孔隙度随压力增加呈两段式变化(图5c):低压下,如前所述,随着压力的增加,甲烷吸附量迅速增加,气固相互作用显著增强,干酪根体积急剧膨胀,孔隙度快速上升;4.15 MPa后,干酪根体积较为稳定,内部孔隙网络随吸附量增加发生重组,孔隙度增幅变小,呈近似线性增加趋势。干酪根吸

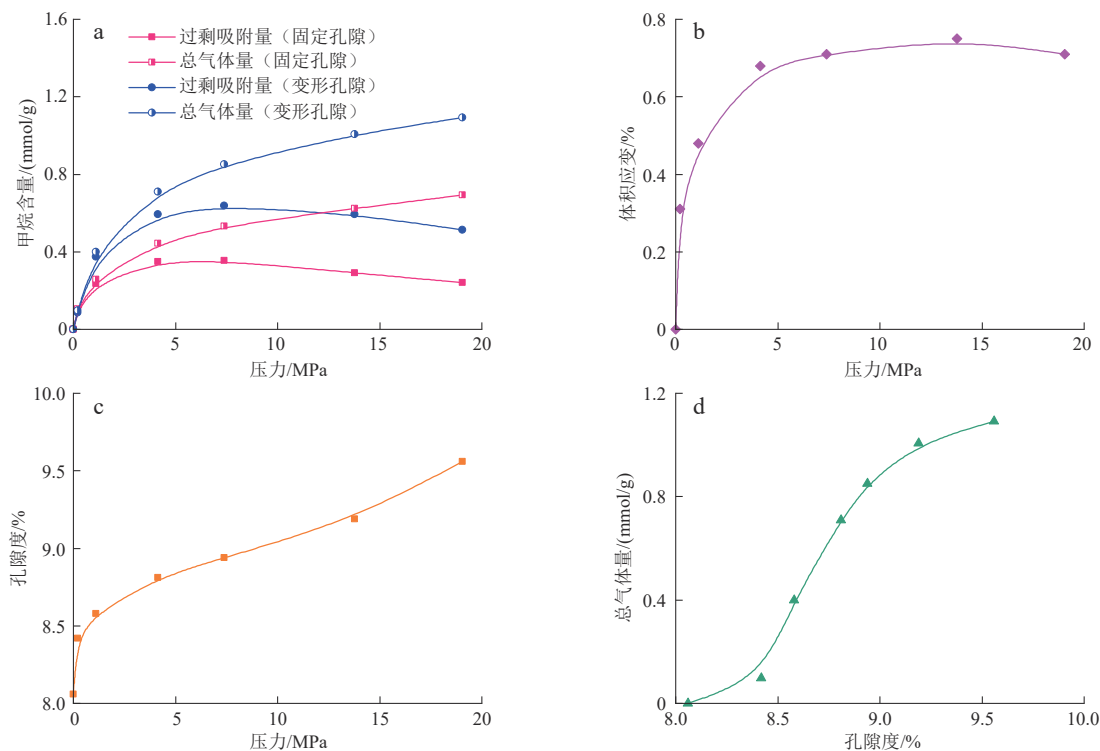


图5 干酪根吸附变形特征

Fig. 5 Characteristics of methane adsorption-induced kerogen deformation

a. 甲烷吸附曲线;b. 不同流体压力下干酪根体积应变;c. 不同流体压力下干酪根孔隙度;d. 总气体量与孔隙度关系

附变形增大了内部的孔隙度,使得干酪根容纳甲烷的能力增强,甲烷总气体量与干酪根孔隙度成正相关关系(图5d)。

3.2 甲烷吸附对孔隙结构的影响

图6a所示为不同压力下干酪根吸附变形后的孔隙空间分布。相比仅有压力作用的干酪根结构变形,压力与吸附耦合作用导致的干酪根孔隙空间改变更为显著。随压力增加,干酪根内部极微孔的尺寸、超微孔的数量与分布以及孔隙间的连通性均发生改变。干酪根的孔隙结构改变与甲烷的选择性吸附相关。干酪根中的吸附位点具有非均质性分布特征,甲烷优先选择性吸附于亲和性更强的位点,导致了干酪根孔隙结构变形的复杂性。甲烷吸附于干酪根孔隙后,由于甲烷分子自身体积的影响,探针探测的干酪根空隙空间变小。如表4所示,干酪根中剩余的空隙分数(空隙体积占模拟盒子体积的比例)和空隙比表面积随压力增加逐渐变小。甲烷吸附平衡后,通过对比干酪根骨架的孔径分布曲线与含甲烷干酪根内部的孔径分布曲线,基于孔径和空径分布曲线间的差异,可识别干酪根中的甲烷分布。其中,空隙指甲烷在干酪根基质内部吸

附后剩余的自由孔隙空间,空径则代表对应空隙的尺寸大小。由图6b可见:在1.11 MPa下,孔径和空径分布曲线在3.8~8.9 Å范围内均存在差异,表明甲烷在该孔径范围内均有分布。低压条件下,甲烷优先吸附于干酪根不同孔隙的强亲和性位点。由图6c可见:在13.78 MPa下,干酪根中空径分布曲线在孔径大于6.8 Å时完全消失,在孔径3.8~6.8 Å范围内侧相比孔径分布曲线出现大幅度降低。高压条件下,干酪根中的极微孔被甲烷分子充填和劈分,结构中仅存在少量超微孔。

4 干酪根解吸滞后特征

干酪根中甲烷解吸是甲烷吸附的逆过程。本部分在吸附模拟的最高压力点,通过逐步降低流体压力实现甲烷解吸的模拟,模拟温度为338 K。由图7a可见:在固定的干酪根孔隙中,甲烷总气体量和过剩吸附量的解吸曲线与其吸附曲线完全重合,未观察到甲烷的解吸滞后环,表明干酪根中甲烷吸附-解吸的热力学差异不是甲烷解吸滞后的成因。由图7b可见:在变形的干酪根孔隙中,甲烷总气体量和过剩吸附量的解吸

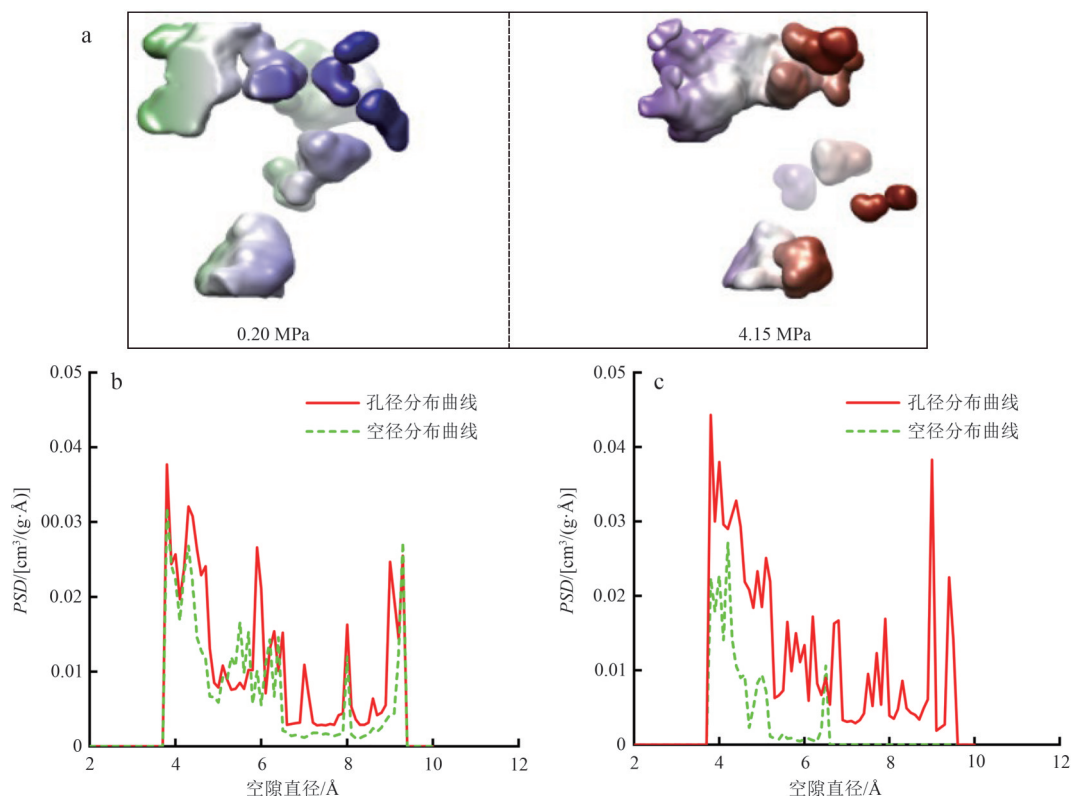


图6 不同流体压力下干酪根中的孔隙和空隙结构

Fig. 6 Pore and void structures of kerogen under varying fluid pressures

a. 不同流体压力下干酪根孔隙空间分布; b. 孔径分布曲线和空径分布曲线对比(1.11 MPa); c. 孔径分布曲线和空径分布曲线对比(13.78 MPa)

表4 不同流体压力下干酪根中的空隙参数
Table 4 Void parameters of kerogen under varying fluid pressures

压力/MPa	空隙分数/%	空隙比表面积/(m ² /g)
0	8.1 ± 0.4	188.7 ± 12.1
0.20	7.6 ± 0.2	177.1 ± 5.2
1.11	5.8 ± 0.3	131.7 ± 9.4
4.15	4.1 ± 0.2	79.6 ± 13.0
7.40	3.6 ± 0.3	70.0 ± 8.9
13.78	2.6 ± 0.1	43.7 ± 15.7
19.05	2.4 ± 0.4	37.5 ± 5.7

曲线与其对应吸附曲线之间存在较小的滞后环,过剩吸附量的解吸滞后环特征与实验测试结果^[9]类似,两者在数值上的较大差异主要源于干酪根模型与实际干酪根样品间比表面积的差异。在我们构建的干酪根基质分子模型中,存在大量孔径小于10 Å的微孔,比表面积巨大(536±31 m²/g);而在实验测试的页岩干酪根样品中,存在尺寸更大的孔隙,孔隙比表面积非常小(6.568 m²/g)。

图7b在分子尺度上还原了等温吸附实验中观察到的解吸滞后环,根据解吸滞后环特征可分析解吸滞后环的形成机理。解吸滞后环的成因复杂多样,毛管凝聚是形成解吸滞后环最常见的原因。但在这项工作中,解吸滞后环由高压一直延伸至低压条件,不同于气体相变引起的解吸滞后特征。甲烷在页岩气储层条件下处于超临界状态,在高温降压过程中不存在相态的转变。此外,本文干酪根模型最大孔径约为10 Å,达不到毛管凝聚的最小孔径条件^[39-40]。因此,毛管凝聚效应不是干酪根模型中甲烷解吸滞后环的成因。干酪根孔隙结构的变形是甲烷解吸滞后的主要原因。如图6a所示,甲烷吸附可引起干酪根中孔隙空间分布

的显著变化。在7.40 MPa下,吸附阶段的干酪根体积应变变为0.71%,孔隙度为8.94%,孔隙比表面积为205.40 m²/g;解吸阶段的干酪根体积应变、孔隙度和孔隙比表面积分别为0.69%,9.10%和210.34 m²/g。在解吸阶段,虽然干酪根体积变小,但其孔隙度和比面积均大于吸附阶段的结果,由此导致解吸阶段更大的甲烷总气体量和过剩吸附量。本文通过分子模拟得到了干酪根中较小的甲烷解吸滞后环。Wu等人^[10]通过实验测试在高压条件下发现了干酪根中更为显著的甲烷解吸滞后现象。除孔隙结构变形外,干酪根中甲烷解吸滞后的其他成因有待深入探究。

孔隙变形会促进解吸滞后现象,导致变形孔隙中的甲烷更难解吸产出。页岩气储层中干酪根和黏土的变形行为较为明显,吸附气产出困难,可能是页岩气解吸周期长的重要原因。页岩气开发后期,大量吸附气滞留于干酪根和黏土的变形孔隙介质中,应采取提高这部分吸附气动用程度的针对性措施。

5 结论

1) II D型干酪根模型的孔隙空间由大量孤立的超微孔以及少量极微孔构成,极微孔内部和外部连通性均较好,是流体运移的主要通道;超微孔在结构变形作用下具有运移补给潜力。

2) 干酪根体积、孔隙度、孔隙比表面积和最大孔径随压力上升而压缩减小,随压力下降而膨胀增加,压力对干酪根中极微孔的影响大于超微孔,干酪根孔隙结构在压力上升和下降循环中呈准可逆变化规律。

3) 干酪根变形结构中甲烷过剩吸附量是固体结构的1.60~2.12倍,结构变形可有效提高甲烷吸附能力。干酪根吸附变形分为体积膨胀和孔隙重组2个阶

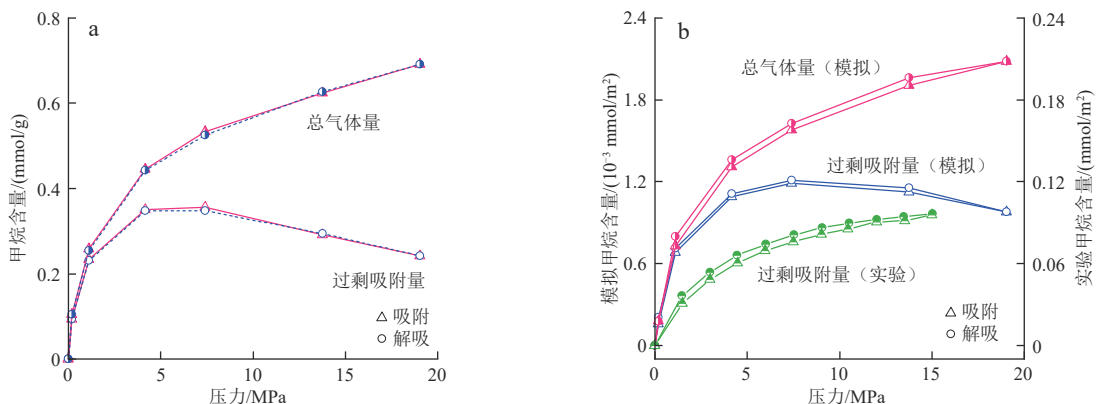


图7 干酪根固定孔隙(a)和变形孔隙(b)中甲烷吸附-解吸曲线

Fig. 7 Methane adsorption/desorption curves of fixed (a) and deformed (b) pores in kerogen

段:低压下,气固作用诱导干酪根体积膨胀,使得孔隙度快速增加;高压下,压力压缩和吸附膨胀相互平衡,干酪根体积较为稳定,孔隙重组使得孔隙度线性增加。

4) 甲烷优先吸附于干酪根不同孔隙的强亲和性位点,甲烷选择性吸附导致干酪根中极微孔尺寸、超微孔数量和分布、孔隙间连通性发生明显改变。

5) 干酪根固定孔隙中未观察到甲烷解吸滞后环,变形孔隙中存在与实验结果接近的解吸滞后环。甲烷解吸滞后的成因不包括吸附-解吸热力学差异和毛管凝聚效应,孔隙结构变形是重要的诱导因素,更多成因有待深入研究。

参 考 文 献

- [1] 王红岩,周尚文,赵群,等. 川南地区深层页岩气富集特征、勘探开发进展及展望[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(6): 1430-1441.
WANG Hongyan, ZHOU Shangwen, ZHAO Qun, et al. Enrichment characteristics, exploration and exploitation progress, and prospects of deep shale gas in the southern Sichuan Basin, China[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1430-1441.
- [2] 邹才能,董大忠,熊伟,等. 中国页岩气新区带、新层系和新类型勘探进展、挑战及对策[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(2): 309-326.
ZOU Caineng, DONG Dazhong, XIONG Wei, et al. Advances, challenges, and countermeasures in shale gas exploration of underexplored plays, sequences and new types in China[J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(2): 309-326.
- [3] 张益,张斌,刘帮华,等. 页岩气储层吸附渗流研究现状及发展趋势[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(1): 256-280.
ZHANG Yi, ZHANG Bin, LIU Banghua, et al. Status quo and development trends of research on shale gas adsorption and seepage in shale gas reservoirs[J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(1): 256-280.
- [4] FROIDL F, LITKE R, GROHMANN S, et al. Kerogen composition and origin, oil and gas generation potential of the Berriasian Wealden Shales of the Lower Saxony Basin [J]. International Journal of Coal Geology, 2021, 246: 103831.
- [5] WANG F P, REED R M, JOHN A, et al. Pore networks and fluid flow in gas shales [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, 2009. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2009: SPE-124253-MS.
- [6] HUANG Liang, ZHOU Wen, XU Hao, et al. Dynamic fluid states in organic-inorganic nanocomposite: Implications for shale gas recovery and CO₂ sequestration [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128423.
- [7] 辛晓知. 页岩气解吸规律研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2016.
XIN Xiaozhi. Law of shale gas desorption [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2016.
- [8] ZHAO Huangjing, LAI Zhiping, FIROOZABADI A. Sorption hysteresis of light hydrocarbons and carbon dioxide in shale and kerogen[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 16209.
- [9] ZHAO Huangjing, WU Tianhao, FIROOZABADI A. High pressure sorption of various hydrocarbons and carbon dioxide in Kimmeridge Blackstone and isolated kerogen [J]. Fuel, 2018, 224: 412-423.
- [10] WU Tianhao, ZHAO Huangjing, TESSON S, et al. Absolute adsorption of light hydrocarbons and carbon dioxide in shale rock and isolated kerogen[J]. Fuel, 2019, 235: 855-867.
- [11] BHOWMIK S, DUTTA P. A study on the effect of gas shale composition and pore structure on methane sorption[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2019, 62: 144-156.
- [12] GUO Wei, XIONG Wei, GAO Shusheng, et al. Impact of temperature on the isothermal adsorption/desorption of shale gas [J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(4): 514-519.
- [13] LI Aifen, HAN Wencheng, FANG Qi, et al. Experimental investigation of methane adsorption and desorption in water-bearing shale[J]. Capillarity, 2020, 3(3): 45-55.
- [14] WANG Man, ZHANG Dengfeng. Influences of moisture on adsorption and desorption of methane on gas shales [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2024, 46(1): 12556-12574.
- [15] EKUNDAYO J M, REZAEE R, FAN Chunyan. Experimental investigation and mathematical modelling of shale gas adsorption and desorption hysteresis[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 88: 103761.
- [16] 关富佳,张杰,王海涛,等. 川东龙马溪组页岩解吸滞后现象实验研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2017, 32(1): 71-74, 82.
GUAN Fujia, ZHANG Jie, WANG Haitao, et al. Experimental study on desorption hysteresis of longmaxi formation shale in eastern Sichuan[J]. Journal of Xi'an Shiyu University (Natural Science Edition), 2017, 32(1): 71-74, 82.
- [17] 黄亮,陈秋桔,吴建发,等. 深层页岩伊利石中甲烷吸附特征分子模拟[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(9): 3522-3531.
HUANG Liang, CHEN Qiujie, WU Jianfa, et al. Molecular simulation of methane adsorption characteristics in illite nanopores of deep shale reservoirs [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(9): 3522-3531.
- [18] 杨琴,黄亮,周文,等. 深层页岩伊利石孔隙中甲烷吸附相密度特征[J]. 断块油气田, 2023, 30(5): 799-807.
YANG Qin, HUANG Liang, ZHOU Wen, et al. Adsorption phase density characteristics of methane in illite pores of deep shale [J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2023, 30(5): 799-807.
- [19] 黄亮,冯鑫霓,杨琴,等. 深层页岩干酪根纳米孔隙中甲烷微观赋存特征[J]. 石油钻探技术, 2023, 51(5): 112-120.
HUANG Liang, FENG Xinni, YANG Qin, et al. Microscopic occurrence characteristics of methane in kerogen nanopores of deep shale reservoirs [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2023, 51(5): 112-120.
- [20] 黄亮,杨琴,吴建发,等. 深层页岩纳米孔隙中气水微观动用

- 机理[J]. 天然气工业, 2024, 44(1): 139-148.
- HUANG Liang, YANG Qin, WU Jianfa, et al. Microscopic mobilization mechanism of gas and water in deep shale nanopores [J]. Natural Gas Industry, 2024, 44(1): 139-148.
- [21] 黄亮, 宁正福, 王庆, 等. 湿度对CH₄/CO₂在干酪根中吸附的影响: 分子模拟研究[J]. 石油科学通报, 2017, 2(3): 422-430.
- HUANG Liang, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Effect of moisture on CH₄/CO₂ adsorption on kerogen: A molecular simulation study [J]. Petroleum Science Bulletin, 2017, 2(3): 422-430.
- [22] 杨建, 詹国卫, 赵勇, 等. 川南深层页岩气超临界吸附解吸特征研究[J]. 油气藏评价与开发, 2021, 11(2): 184-189, 196.
- YANG Jian, ZHAN Guowei, ZHAO Yong, et al. Characteristics of supercritical adsorption and desorption of deep shale gas in South Sichuan [J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2021, 11(2): 50-55.
- [23] HUANG Liang, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Effect of organic type and moisture on CO₂/CH₄ competitive adsorption in kerogen with implications for CO₂ sequestration and enhanced CH₄ recovery[J]. Applied Energy, 2018, 210: 28-43.
- [24] HUANG Liang, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Molecular simulation of adsorption behaviors of methane, carbon dioxide and their mixtures on kerogen: Effect of kerogen maturity and moisture content[J]. Fuel, 2018, 211: 159-172.
- [25] TESSON S, FIROOZABADI A. Methane adsorption and self-diffusion in shale kerogen and slit nanopores by molecular simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(41): 23528-23542.
- [26] VASILEIADIS M, PERISTERAS L D, PAPAVALSILEIOU K D, et al. Transport properties of shale gas in relation to kerogen porosity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(11): 6166-6177.
- [27] FENG Feng, AKKUTLU I Y. Flow of hydrocarbons in nanocapillary: A non-equilibrium molecular dynamics study[C]// SPE Asia Pacific Unconventional Resources Conference and Exhibition, Brisbane, 2015. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2015: SPE-177005-MS.
- [28] WU Tianhao, FIROOZABADI A. Methane flow in shale nanopores with kerogen microstructure by molecular simulations [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, 2018. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2018: SPE-191686-MS.
- [29] 黄海帆. 基于分子模拟的页岩气吸附与解吸数值模拟研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- HUANG Haifan. Numerical simulation of shale gas adsorption and desorption based on molecular simulation [D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.
- [30] 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.
- [31] 王民, 余昌琦, 费俊胜, 等. 页岩油在干酪根中吸附行为的分子动力学模拟与启示[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(6): 1442-1452.
- WANG Min, YU Changqi, FEI Junsheng, et al. Molecular dynamics simulation of shale oil adsorption in kerogen and its implications[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1442-1452.
- [32] 吕方涛, 宁正福, 康瑛, 等. 古龙油页岩干酪根热解特性分子动力学模拟[J]. 大庆石油地质与开发, 2024, 43(6): 1-10.
- LYU Fangtao, NING Zhengfu, KANG Ying, et al. Molecular dynamics simulation of kerogen pyrolysis of Gulong shale [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2024, 43(6): 1-10.
- [33] ZHAO Tianyi, LI Xiangfang, ZHAO Huawei, et al. Molecular simulation of adsorption and thermodynamic properties on type II kerogen: Influence of maturity and moisture content [J]. Fuel, 2017, 190: 198-207.
- [34] COLLELL J, UNGERER P, GALLIERO G, et al. Molecular simulation of bulk organic matter in type II shales in the middle of the oil formation window [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(12): 7457-7466.
- [35] HO T A, WANG Yifeng, CRISCENTI L J. Chemo-mechanical coupling in kerogen gas adsorption/desorption [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(18): 12390-12395.
- [36] GELB L D, GUBBINS K E. Pore size distributions in porous glasses: A computer simulation study [J]. Langmuir, 1999, 15(2): 305-308.
- [37] VOSS N R, GERSTEIN M. 3V: cavity, channel and cleft volume calculator and extractor [J]. Nucleic Acids Research, 2010, 38(S2): W555-W562.
- [38] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [39] MÜLLER E A, RULL L F, VEGA L F, et al. Adsorption of water on activated carbons: A molecular simulation study [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(4): 1189-1196.
- [40] STRIOLO A, CHIALVO A A, CUMMINGS P T, et al. Water adsorption in carbon-slit nanopores [J]. Langmuir, 2003, 19(20): 8583-8591.

(编辑 董奕含)