

文章编号: 1000-8608(2021)05-0464-07

# 注 CO<sub>2</sub> 提高页岩气采收率实验研究

芦 迪, 张 敬 茹, 张 毅\*, 池 渊, 赵 常 忠

(大连理工大学 能源与动力学院 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 注 CO<sub>2</sub> 提高页岩气采收率(CO<sub>2</sub>-ESGR)是一种既可以提高 CH<sub>4</sub> 采收率, 又可以实现 CO<sub>2</sub> 安全封存的技术, 研究 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的动态吸附有助于更好理解 CO<sub>2</sub>-ESGR 的动力学机制。以页岩样品为研究对象, 利用高压吸附仪进行了不同温压条件下的吸附动力学实验。结果表明, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的动态吸附均分为初期的快速吸附和后期的吸附平衡阶段, 整个过程中气体的过剩吸附量和吸附速率都随压力增大而增大, 随温度升高而减小。温度的升高虽然加快了气体的扩散, 但却降低了气体的吸附量, 总的结果是降低了气体在页岩上的吸附速率。当压力小于 5 MPa 时, CO<sub>2</sub> 在竞争吸附中占据优势, 有利于 CO<sub>2</sub>-ESGR 的实施。同时, 利用准一级动力学模型计算了吸附速率常数, 结果与实验结果相吻合。

**关键词:** CO<sub>2</sub>-ESGR; 动力学; 吸附速率; 高压吸附仪

中图分类号: TE377

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202105004

## 0 引言

随着社会经济的不断发展, 常规化石燃料已经不能满足社会对能源的需求<sup>[1-2]</sup>。页岩气作为一种绿色、清洁的非常规能源, 受到了人们的广泛关注<sup>[3-5]</sup>。近年来, 页岩气、致密油等非常规油气资源已逐步进入工业化开采<sup>[6-9]</sup>。美国页岩气行业取得了巨大成就<sup>[6,9]</sup>, 我国已经开始探索页岩气在相关领域的工业应用<sup>[10-11]</sup>, 目前已在四川盆地龙马溪组和鄂尔多斯盆地延长组钻取工业气井<sup>[12-13]</sup>。但是由于我国水资源短缺、地质条件复杂、页岩成藏条件较差, 页岩气开采具有很大难度<sup>[14]</sup>, 而注 CO<sub>2</sub> 提高页岩气采收率(CO<sub>2</sub>-ESGR)可以有效解决以上难题, 在提高页岩气采收率的同时也实现了 CO<sub>2</sub> 的安全封存。

近年来, CO<sub>2</sub>-ESGR 快速发展, 受到国内外学者的广泛关注, Weniger 等<sup>[15]</sup> 和 Heller 等<sup>[16]</sup> 的实验结果表明, 页岩对 CO<sub>2</sub> 的吸附亲和力大于对 CH<sub>4</sub> 的。当两种气体在页岩中共存时, CO<sub>2</sub> 也比 CH<sub>4</sub> 更容易被吸附<sup>[17-19]</sup>。李文华等<sup>[20]</sup> 通过分子模拟证明了蒙脱石吸附 CO<sub>2</sub> 置换 CH<sub>4</sub> 的可行性。Ye 等<sup>[21]</sup> 利用有限元分析(COMSOL)模拟了 CO<sub>2</sub>

驱替页岩气的 3 个阶段。周军平<sup>[22]</sup> 从经济、环境、技术等方面对该技术进行了可行性分析, 表明这项技术能够在提高页岩气采收率的同时实现 CO<sub>2</sub> 的地质封存, 是 CO<sub>2</sub> 减排与其资源化利用的结合, 能够获得经济、环境效益的双赢。

目前对于 CO<sub>2</sub>-ESGR 的吸附特性研究大部分集中于热力学研究, 主要利用数值模拟研究注入 CO<sub>2</sub> 后的驱替特性, 但动力学特性的研究相对较少<sup>[23-24]</sup>。本文主要利用高压吸附仪进行不同温压条件下页岩的吸附动力学实验, 比较和分析不同温压条件下吸附速率和过剩吸附量的特性, 系统研究 CO<sub>2</sub>-ESGR 动力学机制, 为 CO<sub>2</sub>-ESGR 的实施提供理论依据和方案指导。

## 1 页岩吸附动力学实验

### 1.1 实验装置

本实验以高压吸附仪(HPVA II-200)为基础, 搭建了包含温度控制系统、数据采集系统、真空泵、气体增压泵等设备的实验系统, 如图 1 所示, 其中, 温度控制系统选用 JULABO 公司生产的加热制冷恒温循环器, 温度控制范围为 -20~

收稿日期: 2021-01-10; 修回日期: 2021-07-05。

基金项目: “十三五”国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600804); 国家自然科学基金资助项目(51976024)。

作者简介: 芦 迪(1996-), 女, 硕士生, E-mail: 865215864@qq.com; 张 毅\*(1980-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: zhangyi80@dlut.edu.cn。

150 °C, 精度为±0.15 °C; 真空泵由Edwards公司提供, 用于管路抽真空以及样品脱气, 最小真空度是8×10<sup>-6</sup> MPa; 气体增压泵选用思特克公司生产的GBD40型增压泵, 可以用于实验气体注入过程中的辅助增压以及系统检漏。

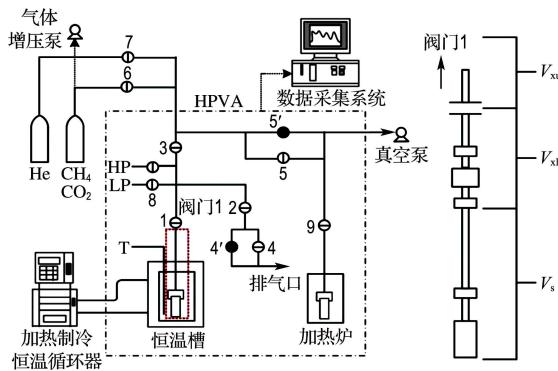


图1 高压吸附仪实验系统图

Fig. 1 Experimental system diagram of HPVA

## 1.2 实验材料

本实验选用取自吉林桦甸、粒径为0.15~0.18 mm的页岩粉末, 由页岩块经研磨筛选取得, 于温度为100 °C的烘箱中烘干5~8 h, 放入密闭容器中待使用。本实验所用的气体为大特气体公司提供的高纯CH<sub>4</sub>(99.999%)及高纯CO<sub>2</sub>(99.999%)。

## 1.3 实验步骤

- (1) 样品填充。将样品室清洗、干燥、冷却后装入干燥后的样品。
- (2) 样品脱气。用真空泵对整个系统在110 °C条件下进行脱气处理12 h。
- (3) 样品管转移。将加热炉冷却至常温, 然后将样品管转移至气体吸附系统。
- (4) 管路清理。对气体吸附系统进行抽真空处理, 确保管路中不含杂质气体。
- (5) 设定实验参数。设定实验温度、压力阶差、被测气体种类、吸附平衡标准以及数据采集间隔等。
- (6) 气体吸附实验。实验过程中可以随时观察实验的温压和平衡状态, 整个吸附和脱附过程完全自动进行。

## 1.4 表征分析

1.4.1 元素分析 对页岩样品进行元素分析, 得到C、N、S、H的元素含量分别为24.66%、0.73%、3.00%、2.16%。

1.4.2 孔径分析 对页岩样品进行高纯N<sub>2</sub>的吸附和脱附实验, 如图2所示, 采用BET

(Brunauer-Emmett-Teller)法求得页岩样品的比表面积为11.964 7 m<sup>2</sup>/g, 根据孔径分布曲线(图3)可知页岩样品存在大量的微孔结构, 这也是页岩样品吸附CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的关键。

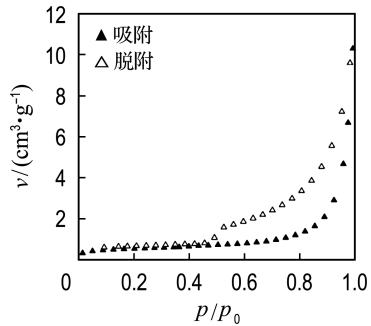


图2 页岩样品对N<sub>2</sub>的吸附等温线

Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption isotherm of shale samples

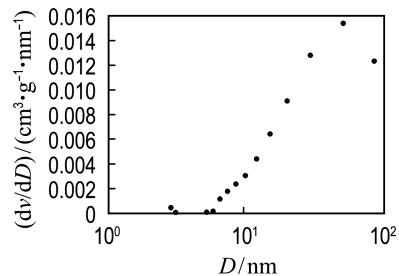


图3 样品孔径分布

Fig. 3 Sample pore size distribution

## 2 计算原理及模型

### 2.1 吸附量的计算

具体测量过程如下:(1)对歧管和样品管路进行抽真空处理;(2)向歧管注入被测气体到设定压力, 若压力变化低于3×10<sup>-6</sup> MPa/min, 则达到稳定状态;(3)打开阀门1使得歧管与样品管路连通, 将歧管内的气体注入样品室中。

根据歧管内气体的质量平衡, 可得样品管内的气体注入量n<sub>inj</sub>为

$$n_{\text{inj}} = p_a V_{\text{Hm}} / T_a Z_a R - p_b V_{\text{Hm}} / T_b Z_b R \quad (1)$$

式中: 歧管是指HP歧管管路, 其体积V<sub>Hm</sub>=27.090 3 cm<sup>3</sup>; p<sub>a</sub>、p<sub>b</sub>分别为打开阀门1前后内部管路的压力, T<sub>a</sub>、Z<sub>a</sub>、T<sub>b</sub>、Z<sub>b</sub>分别为打开阀门前后的温度和相对应的气体压缩因子。

未吸附的气体量n<sub>unads</sub>可由质量守恒求得, 计算公式为

$$n_{\text{unads}} = \frac{p_s}{R} \left( \frac{V_s}{T_s Z_s} + \frac{V_{\text{xu}}}{T_{\text{xu}} Z_{\text{xu}}} + \frac{V_{\text{afs}} - V_s - V_{\text{xu}}}{T_{\text{xl}} Z_{\text{xl}}} \right) \quad (2)$$

式中: p<sub>s</sub>为实验温度下样品管的压力, V<sub>s</sub>、V<sub>xu</sub>、

$V_{\text{afs}}$  分别为样品室剩余体积、样品管顶部管路体积、自由空间体积,  $T_s$ 、 $T_{\text{xu}}$ 、 $T_{\text{xl}}$ 、 $Z_s$ 、 $Z_{\text{xu}}$ 、 $Z_{\text{xl}}$  分别为图 1 各部分对应的温度以及气体压缩因子。

根据注入样品管内的气体量  $n_{\text{inj}}$  及未被吸附的气体量  $n_{\text{unads}}$ , 可得气体的吸附量为

$$n_{\text{ads}} = n_{\text{inj}} - n_{\text{unads}} \quad (3)$$

本文中提到的吸附量为过剩吸附量  $n_{\text{ex}}$ :

$$n_{\text{ex}} = 1000 n_{\text{ads}} / m_s \quad (4)$$

$$n_{\text{ex}} = n_a (1 - \rho_g / \rho_a) \quad (5)$$

式中:  $m_s$  为页岩样品质量,  $\rho_g$  为游离相密度,  $\rho_a$  为吸附相密度,  $n_a$  为绝对吸附量。

## 2.2 吸附速率常数计算

吸附速率常数是研究页岩吸附特性的重要参数。在本实验系统中, 可以通过数据采集系统来记录一定时间间隔下的温度和压力, 以吸附动力学曲线为基础, 借助吸附动力学方程计算得到气体吸附动力学常数, 以反映吸附速率的快慢<sup>[25-26]</sup>。

本文采用准一级动力学模型, 表达式<sup>[27]</sup>为

$$\ln(q - q_t) = \ln q - k_1 t \quad (6)$$

式中:  $q$  为达到平衡时刻的吸附量, mg/g;  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量, mg/g;  $t$  为时间, min;  $k_1$  为吸附速率常数, min<sup>-1</sup>, 吸附速率常数越大, 表明达到吸附平衡状态越快。

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附量

3.1.1 不同压力下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附动力学曲线 图 4 为不同压力下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附动力学曲线, 可以看出 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上吸附量都随着压力的增大而增大, 说明气体于高压条件下在页岩上的吸附效果更好。Yuan 等<sup>[28]</sup> 和唐书恒等<sup>[29]</sup> 的研究表明在微孔表面上气体的物理吸附可以快速达到平衡状态, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的动态吸附过程相似, 都可以分为初期的快速吸附和后期的吸附平衡阶段。初始阶段, 气体的吸附量快速增加, 在短时间内达到最大值, 随后吸附速率降低, 逐渐到吸附平衡阶段, 吸附量不再变化。

对 CH<sub>4</sub> 来说, 初始吸附阶段, 吸附量快速增加, 注入的 CH<sub>4</sub> 气体迅速进入页岩内部占据页岩的吸附位; 到第二阶段, 空余的吸附位减少, 导致吸附速率变小。当吸附位全部被占据时, 达到吸附平衡状态, 气体的传递过程由吸附和扩散作用共同控制<sup>[30]</sup>。

对于 CO<sub>2</sub>, 由式(5)可知, CO<sub>2</sub> 过剩吸附量  $n_{\text{ex}}$

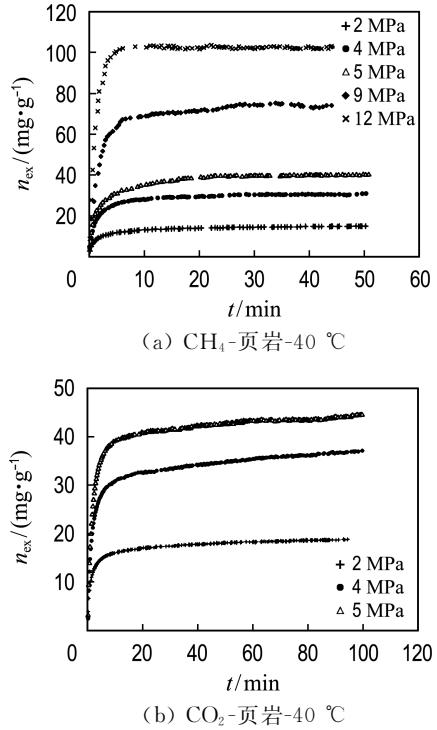


图 4 40 °C 时不同压力下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附动力学曲线

Fig. 4 Adsorption kinetic curves of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> at 40 °C on shale under different pressures

与游离相密度  $\rho_g$ 、吸附相密度  $\rho_a$  及绝对吸附量  $n_a$  有关。在低压时, CO<sub>2</sub> 的  $\rho_g$  较小,  $n_{\text{ex}}$  与  $n_a$  的值相近。随着压力升高,  $\rho_g$  显著增大,  $n_a$  由于页岩表面的吸附位逐渐减少而出现缓慢增大或趋于饱和的趋势, 于是在压力增加的过程中  $n_{\text{ex}}$  可能出现增幅减小的现象。

图 5 中比较了 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的吸附性能, 可以看出当压力为 5 MPa 时, CO<sub>2</sub> 的吸附量高于 CH<sub>4</sub> 的, 在竞争吸附中 CO<sub>2</sub> 占据优势, 页岩优先吸附 CO<sub>2</sub>, 有利于 CO<sub>2</sub>-ESGR 的实施。这可能是因为低温条件下, 热力学因素占据主导作用, CH<sub>4</sub> 的吸附热小于 CO<sub>2</sub> 的, 因此吸附热较高的 CO<sub>2</sub> 吸附量更高; 而在高温下, 分子运动加剧, 吸附作用主要取决于动力学因素, CH<sub>4</sub> 在高温下分子无规则热运动加剧, 动力学黏度更大, 脱附能力因而增强, 即在相同条件下, CO<sub>2</sub> 的吸附能力均比 CH<sub>4</sub> 高<sup>[31]</sup>。

3.1.2 不同温度下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附动力学曲线 压力为 5 MPa 时, 在 20、40、80 °C 下进行了 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的动态吸附实验, 吸附动力学曲线如图 6 所示, 从图中可以明显看出 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的吸附动力学曲线具有相似特征, 都可以分为快速吸附和吸附平衡阶段。

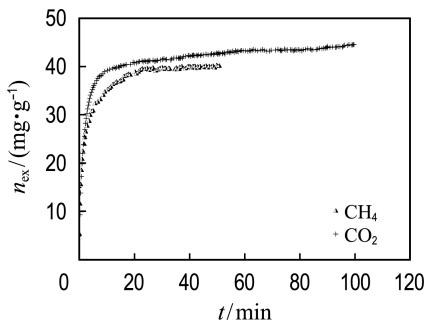


图 5 40 °C、5 MPa 下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption kinetic curves of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on shale at 40 °C and 5 MPa

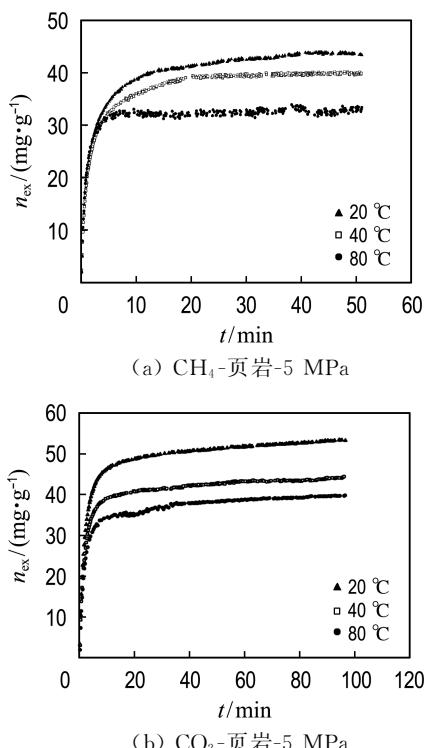


图 6 5 MPa 时不同温度下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetic curves of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> at 5 MPa on shale under different temperatures

由图 6 可以看出, 气体在页岩上吸附量都随着温度的升高而减小, 说明高温抑制了气体在页岩上的吸附过程。这是因为吸附是放热的过程, 气体分子的吸附能力会随着温度的升高而变弱, 气体分子平均动能也随着温度的升高而增大, 最终可挣脱表面的束缚成为自由态。

### 3.2 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附速率

3.2.1 压力对吸附速率的影响 在不同压力下页岩对气体吸附实验中, 当歧管内气体注入样品

管后, 样品管内的气体受到焦耳-汤姆逊效应的影响需要一定时间来维持热平衡, 这段时间的动态吸附数据会发生波动, 如图 7 中 12 MPa 第一个数据点所示。对吸附动力学曲线进行微分, 得到了吸附速率随时间变化的曲线, 如图 7 所示, 分别为 40 °C 时不同压力下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附速率曲线, 可以看出 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的吸附速率都随着压力的升高而相应增大, 说明高压可以加快气体的吸附。由于吸附过程分为初期的快速吸附和后期的吸附平衡, 吸附速率同样也随时间增长而逐渐减小, 初期的吸附速率很大, 最终逐渐减小为零。

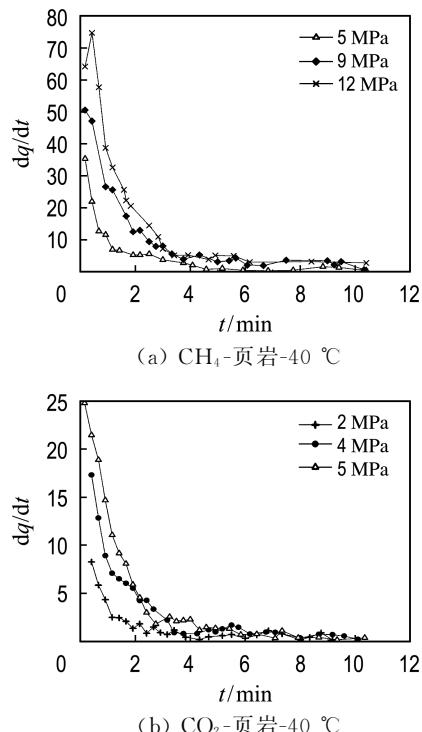


图 7 40 °C 时不同压力下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附速率曲线

Fig. 7 Adsorption rate curves of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> at 40 °C on shale under different pressures

分析 CH<sub>4</sub> 吸附特性可以发现, 吸附剂外部边界压力的增加可以加快气体吸附。随着注入压力的提高, 扩散系数也随之增大, 气体可以快速扩散进入微孔<sup>[32]</sup>, 同时由 3.1.1 的讨论可知, 气体的吸附能力也会随压力升高而增大, 所以, 在高压下气体的吸附速率会增大, 与 Wang 等<sup>[33]</sup>研究结果一致。

采用准一级动力学模型对不同压力下 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在页岩上的吸附动力学曲线进行了拟合, 拟合结果如表 1 所示, 拟合优度  $R^2$  都大于 0.93, 表明借助准一级动力学模型计算 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的

吸附速率常数是可靠的;  $k_1$  为由准一级动力学模型计算得到的两种气体在页岩上的吸附速率常数,可以看出  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的吸附速率常数  $k_1$  都随压力的升高而增大。

表 1 40 °C、不同压力下  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在页岩上的动力学拟合参数

Tab. 1 Kinetic fitting parameters of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  at 40 °C on shale under different pressures

$\text{CO}_2$			$\text{CH}_4$		
$p/\text{MPa}$	$k_1/\text{s}^{-1}$	$R^2$	$p/\text{MPa}$	$k_1/\text{s}^{-1}$	$R^2$
2	0.153	0.933	2	0.136	0.973
4	0.169	0.935	4	0.190	0.957
5	0.206	0.952	5	0.199	0.963

3.2.2 温度对吸附速率的影响 图 8 为 5 MPa 时不同温度下  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在页岩上的吸附速率曲线,可以看出随着温度的升高,气体吸附速率逐渐减小。高温虽然加快了气体的扩散,但却降低了气体的吸附量,总的结果是降低了气体在页岩上的吸附速率。

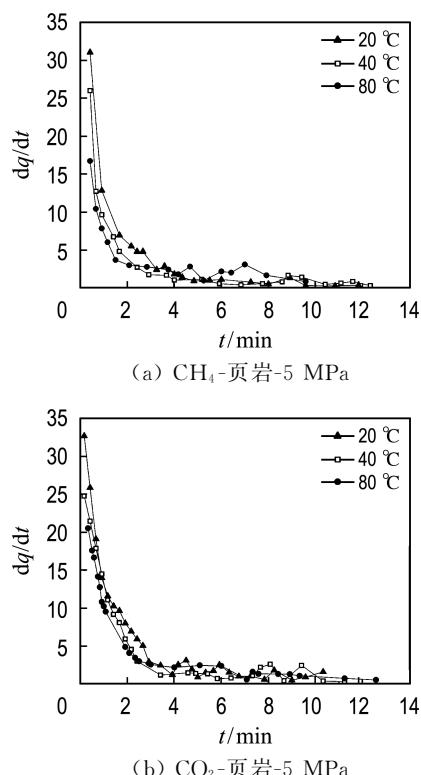


图 8 5 MPa 时不同温度下  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在页岩上的吸附速率曲线

Fig. 8 Adsorption rate curves of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  at 5 MPa on shale under different temperatures

表 2 为不同温度下  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在页岩上的吸

附速率常数,可以看出,两种气体在页岩上的吸附速率常数  $k_1$  均随温度的升高而增大,到达平衡状态所用时间变短,这也与图 8 的实验结果相吻合。

表 2 5 MPa、不同温度下  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在页岩上的动力学拟合参数

Tab. 2 Kinetic fitting parameters of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  at 5 MPa on shale under different temperatures

$\text{CO}_2$			$\text{CH}_4$		
$\theta/\text{°C}$	$k_1/\text{s}^{-1}$	$R^2$	$\theta/\text{°C}$	$k_1/\text{s}^{-1}$	$R^2$
20	0.182	0.959	20	0.180	0.932
40	0.206	0.954	40	0.199	0.963
80	0.210	0.936	80	0.243	0.914

## 4 结语

$\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在页岩上的动态吸附过程均分为初期的快速吸附和后期的吸附平衡阶段,整个过程中气体的过剩吸附量和吸附速率都随压力的增大而增大,随温度的升高而减小。当压力小于 5 MPa 时,  $\text{CO}_2$  的吸附量高于  $\text{CH}_4$ , 页岩会优先吸附  $\text{CO}_2$ , 有利于  $\text{CO}_2$ -ESGR 的实施。而温度升高虽然加快了气体的扩散,但降低了气体的吸附量,总的结果是降低了气体吸附速率。同时,利用准一级动力学模型计算了吸附速率常数,结果表明两种气体在页岩上的吸附速率常数均与温度呈正相关,即温度越高,到达平衡越快,与实验结果相吻合。

## 参考文献:

- [1] REXER T T, BENHAM M J, APLIN A C, et al. Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions [J]. *Energy and Fuels*, 2013, 27(6): 3099-3109.
- [2] ZHANG Min, YAO Jun, SUN Hai, et al. Triple-continuum modeling of shale gas reservoirs considering the effect of kerogen [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 24: 252-263.
- [3] HUANG Liang, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Enhanced gas recovery by  $\text{CO}_2$  sequestration in marine shale: a molecular view based on realistic kerogen model [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2018, 11(15): 404.
- [4] 齐荣荣, 宁正福, 王庆, 等. 考虑水蒸气压力的平衡水页岩等温吸附 [J]. 中国科学: 技术科学, 2018, 48(5): 524-536.
- QI Rongrong, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Sorption measurements of moisture-equilibrated

- shale with the consideration of water vapor pressure [J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2018, **48**(5): 524-536. (in Chinese)
- [5] ZHAO Tianyi, LI Xiangfang, NING Zhengfu, et al. Pore structure and adsorption behavior of shale gas reservoir with influence of maturity: a case study of Lower Silurian Longmaxi formation in China [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2018, **11**(13): 353.
- [6] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems [J]. *AAPG Bulletin*, 2002, **86**(11): 1921-1938.
- [7] LI Zhuo, LIANG Zhikai, JIANG Zhenxue, et al. Pore connectivity characterization of lacustrine shales in Changling fault depression, Songliao basin, China: insights into the effects of mineral compositions on connected pores [J]. *Minerals*, 2019, **9**(3): 198.
- [8] MENG Mianmo, GE Hongkui, SHEN Yinghao, et al. Analyzing tight sand characteristics and its influence on aqueous phase removal by gas displacement [J]. *Geofluids*, 2019, **2019**: 7210408.
- [9] MONTGOMERY S L, JARVIE D M, BOWKER K A, et al. Mississippian Barnett shale, Fort Worth basin, north-central Texas: gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential: reply [J]. *AAPG Bulletin*, 2006, **90**(6): 967-969.
- [10] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景 [J]. 石油勘探与开发, 2012, **39**(2): 129-136.  
JIA Chengzao, ZHENG Min, ZHANG Yongfeng. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, **39**(2): 129-136. (in Chinese)
- [11] ZHANG Tongwei, ELLIS G S, RUPPEL S C, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, **47**(6): 120-131.
- [12] HUANG Hexin, CHEN Lei, SUN Wei, et al. Pore-throat structure and fractal characteristics of Shihezi formation tight gas sandstones in the Ordos Basin, China [J]. *Fractals*, 2018, **26**(2): 1840005.
- [13] DAI Jinxing, ZOU Caineng, LIAO Shimeng, et al. Geochemistry of the extremely high thermal maturity Longmaxi shale gas, southern Sichuan Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 2014, **74**: 3-12.
- [14] STEVENS S H, MOODHE K D, KUUSKRAA V A. China shale gas and shale oil resource evaluation and technical challenges [C] // *Society of Petroleum Engineers - SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, APOGCE 2013: Maximising the Mature, Elevating the Young*. Jakarta: Society of Petroleum Engineers, 2013.
- [15] WENIGER P, KALKREUTH W, BUSCH A, et al. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, **84**(3/4): 190-205.
- [16] HELLER R, ZOBACK M. Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples [J]. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, 2014, **8**: 14-24.
- [17] CANCINO O P O, PÉREZ D P, POZO M, et al. Adsorption of pure CO<sub>2</sub> and a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture on a black shale sample: Manometry and microcalorimetry measurements [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, **159**: 307-313.
- [18] MA Yue, YUE Changtao, LI Shuyuan, et al. Study of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> competitive adsorption on shale in Yibin, Sichuan Province of China [J]. *Carbon Resources Conversion*, 2019, **2**(1): 35-42.
- [19] PINO D, PLANTIER F, BESSIERES D. Experimental determination of the adsorption isotherms in gas mixtures under extended pressure and temperature range [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, **117**(3): 1469-1477.
- [20] 李文华, 房晓红, 李彬, 等. 蒙脱石吸附CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的分子模拟 [J]. 东北石油大学学报, 2014, **38**(3): 25-30.  
LI Wenhua, FANG Xiaohong, LI Bin, et al. Molecular simulation of adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on montmorillonite [J]. *Journal of Northeast Petroleum University*, 2014, **38** (3): 25-30. (in Chinese)
- [21] YE Chunbo, DANG Minhui, YAO Chaoqun, et al. Process analysis on CO<sub>2</sub> absorption by monoethanolamine solutions in microchannel reactors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225**: 120-127.
- [22] 周军平. CO<sub>2</sub>强化页岩气开采与地质封存的可行性分析 [C] // 第二届全国特殊气藏开发技术研讨会. 重庆: 重庆市科学技术协会, 2013.
- ZHOU Junping. Feasibility analysis of CO<sub>2</sub> enhanced shale gas mining and geological storage [C] // *The Second National Special Gas Reservoir Development Technology Seminar*. Chongqing: Society of Chongqing Science and Technology, 2013. (in Chinese)
- [23] 都喜东. CO<sub>2</sub>驱替页岩上吸附CH<sub>4</sub>的动力学研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2018.  
DU Xidong. Study on the dynamics of CO<sub>2</sub> flooding

- shale adsorption of  $\text{CH}_4$  [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018. (in Chinese)
- [24] 贾连超, 刘鹏飞, 袁丹, 等. 注  $\text{CO}_2$  提高页岩吸附气采收率实验——以鄂尔多斯盆地延长组长 7 页岩气为例 [J]. 大庆石油地质与开发, 2021, 40(2): 153-159.
- JIA Lianchao, LIU Pengfei, YUAN Dan, et al. Experiment of enhancing the recovery of the shale adsorbed gas by  $\text{CO}_2$  injection: Taking Yanchang-Formation Chang-7 shale gas in Ordos Basin as an example [J]. **Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing**, 2021, 40(2): 153-159. (in Chinese)
- [25] AHMAD A A, HAMEED B H, AZIZ N. Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2007, 141(1): 70-76.
- [26] HAMEED B H, MAHMOUD D K, AHMAD A L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2008, 158(1): 65-72.
- [27] LAGERGREN S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe [J]. **Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide**, 1907, 2(1): 15.
- [28] YUAN Weina, PAN Zhejun, LI Xiao, et al. Experimental study and modelling of methane adsorption and diffusion in shale [J]. **Fuel**, 2014, 117: 509-519.
- [29] 唐书恒, 范二平. 富有机质页岩中主要黏土矿物吸附甲烷特性 [J]. **煤炭学报**, 2014, 39(8): 1700-1706.
- TANG Shuheng, FAN Erping. Methane adsorption characteristics of clay minerals in organic-rich shales [J]. **Journal of China Coal Society**, 2014, 39(8): 1700-1706. (in Chinese)
- [30] YANG Zehao, WANG Weihong, DONG Mingzhe, et al. A model of dynamic adsorption-diffusion for modeling gas transport and storage in shale [J]. **Fuel**, 2016, 173: 115-128.
- [31] 朱阳升, 宋学行, 郭印同, 等. 四川盆地龙马溪组页岩的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  气体高压吸附特征及控制因素 [J]. **天然气地球科学**, 2016, 27(10): 1942-1952.
- ZHU Yangsheng, SONG Xuehang, GUO Yintong, et al. High-pressure adsorption characteristics and controlling factors of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  on shales from Longmaxi Formation, Chongqing, Sichuan Basin [J]. **Natural Gas Geoscience**, 2016, 27(10): 1942-1952. (in Chinese)
- [32] XING Wanli, SONG Yongchen, ZHANG Yi, et al. Adsorption isotherms and kinetic characteristics of methane on block anthracite over a wide pressure range [J]. **Journal of Energy Chemistry**, 2015, 24(2): 245-256.
- [33] WANG Jinjie, WANG Bu'e, LI Yajun, et al. Measurement of dynamic adsorption-diffusion process of methane in shale [J]. **Fuel**, 2016, 172: 37-48.

## Experimental study of enhancing shale gas recovery by $\text{CO}_2$ injection

LU Di, ZHANG Jingru, ZHANG Yi\*, CHI Yuan, ZHAO Changzhong

(Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:**  $\text{CO}_2$  enhanced shale gas recovery ( $\text{CO}_2$ -ESGR) is a technology that not only improves the recovery of  $\text{CH}_4$ , but also realizes the safe storage of  $\text{CO}_2$ . Research on the dynamic adsorption process of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  on shale can give a better understanding for the kinetics mechanism of  $\text{CO}_2$ -ESGR. Using a high pressure adsorption apparatus, adsorption kinetics experiments of shale samples were carried out under different temperature and pressure conditions. The results show that the dynamic adsorption of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  on shale is divided into the initial stage of rapid adsorption and the later stage of adsorption equilibrium. During the whole process, the excessive adsorption amount and adsorption rate ascend with the increase in pressure, while decline with the increase in temperature. Although the increase in temperature accelerates the diffusion of gas, it remarkably reduces the adsorption capacity of gas, therefore, the overall result is that the adsorption rate of gas on shale declines. When the pressure is less than 5 MPa,  $\text{CO}_2$  has an advantage in competitive adsorption, which is beneficial to the implementation of  $\text{CO}_2$ -ESGR. At the same time, the adsorption rate constant is calculated using the quasi-first order kinetic model, and the result is consistent with the experimental results.

**Key words:**  $\text{CO}_2$ -ESGR; kinetics; adsorption rate; high pressure adsorption apparatus