

CO₂ 在页岩中的吸附解吸性能评价

孙宝江, 张彦龙, 杜庆杰, 沈忠厚

(中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580)

摘要:利用自主设计的页岩中气体吸附解吸实验装置,在不同温度和压力条件下研究 CO₂ 在不同页岩中的吸附解吸性能。结果表明:CO₂ 在页岩上的等温吸附曲线属于典型的 I 型等温曲线,可采用 Langmuir 模型对吸附及解吸数据进行拟合;相同温度下,CO₂ 在页岩中的吸附量随着压力的升高而增大;相同压力下,CO₂ 在页岩中的吸附量随着温度的升高而减小;相同温度压力条件下,CO₂ 解吸过程中存在解吸滞后现象,且解吸曲线表征的最大吸附能力低于吸附曲线表征的最大吸附能力;CO₂ 在页岩上最大吸附量随有机碳含量增加而增大,随石英含量增加而减小。

关键词:二氧化碳;页岩;吸附解吸;解吸滞后

中图分类号:TE 21 **文献标志码:**A

Property evaluation of CO₂ adsorption and desorption on shale

SUN Bao-jiang, ZHANG Yan-long, DU Qing-jie, SHEN Zhong-hou

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

Abstract: Laboratory shale cores adsorption and desorption experiments with CO₂ were carried out using the self-developed experimental device of gas adsorption and desorption on shale under different pressure and temperature. The results show that the adsorption isotherms of CO₂ on shale are the representative type I curves, and the adsorption and desorption curves are in line with the Langmuir model. The adsorption capacity of CO₂ on shale increases with the pressure increasing under the same temperature, while it decreases with the temperature increasing under the same pressure. At the same temperature and pressure, the desorption curves exhibit hysteresis phenomenon, and the maximum CO₂ adsorption capacity characterized by the desorption curve is less than that characterized by adsorption curve. The maximum CO₂ adsorption capacity increases with the total organic carbon (TOC) content in shale increasing and decreases with the inorganic mineral content increasing.

Key words: CO₂; shale; adsorption and desorption; desorption hysteresis

由于储量及潜能巨大,非常规页岩油气资源的开采越来越受到重视^[1-2]。页岩储层的低孔、低渗特性及黏土矿物遇水膨胀使得渗流能力下降等原因导致页岩气开发困难较大。因此,迫切需要寻找一种高效开发页岩气的新途径^[3]。面对全球气候变暖和温室效应,各国正在积极探索有效封存 CO₂ 的方法及技术^[4]。页岩储层发育有大量的原生孔隙和微裂隙,形成的巨大比表面积和存储空间可用于 CO₂ 吸附及存储^[5-6],而且页岩对 CO₂ 的吸附能力强于 CH₄,由此,利用 CO₂ 驱替页岩气可实现:① 页岩储层注入 CO₂

后,吸附的 CH₄ 被 CO₂ 置换,提高页岩气开采效率;② CO₂ 分子置换 CH₄ 分子吸附在页岩表面后,页岩储层的低孔低渗特性可有效防止 CO₂ 泄漏,实现 CO₂ 的埋存^[7-8]。CO₂ 在页岩上的吸附解吸性能是实现 CO₂ 驱替页岩气及进行 CO₂ 埋存的基础。影响页岩吸附气体能力的主要因素包括温度、压力、有机碳含量($w(\text{TOC})$)、有机质种类、热成熟度和矿物质等。Robert 及张志英等发现,吸附量随压力的增加而增大,随温度的升高而减小^[9-10]。Tongwei 及熊伟等通过实验发现,随着页岩 $w(\text{TOC})$ 和热成熟度的提高,

收稿日期:2013-06-23

基金项目:国家自然科学基金重点项目(51034007, U1262202);山东省自然科学基金项目(ZR2012EEQ2008);教育部创新团队项目(RT1086)

作者简介:孙宝江(1963-),男,长江学者特聘教授,博士,博士生导师,主要研究方向为油气井流体力学与工程、海洋石油工程等。E-mail:sunbj1128@126.com。

页岩吸附能力增大;含不同有机质类型的页岩,其吸附气体速率为I型干酪根>II型干酪根>III型干酪根,但I型干酪根页岩最大吸附能力小于II型及III型干酪根页岩^[11-12]。Xu等对美国 Devonian 页岩吸附研究发现,虽然碳酸盐岩及石英不吸附气体,但黏土矿物能够吸附气体,且对页岩吸附能力有重要影响^[13]。笔者利用自主设计的页岩中气体吸附和解吸实验装置,进行不同压力、不同温度条件下 CO₂ 在不同页岩样品中的吸附解吸性能研究。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用样品包括:页岩岩心、高纯 CO₂ (99.99%)、高纯氦气(99.99%)。岩心来自于龙马溪组真实页岩储层,埋藏深度在 1 300 ~ 2 300 m 之

间,主要是 I 型和 III 型干酪根。页岩的基本信息及岩心全矿物分析如表 1 和表 2 所示。

由表 1 和表 2 的分析结果可知:实验所用页岩岩心的有机碳含量为 0.44% ~ 5.4%,处于高成熟晚期—过成熟期;页岩岩心的黏土含量为 12% ~ 23%,差异较大,石英含量为 30% ~ 41%,大部分在 40% 左右,而碳酸盐岩含量为 19% ~ 45%,变化幅度很大。

表 1 岩心基本信息

Table 1 Basic geological information of cores

样号	w(TOC)/%	取样深度 H/m	层位
618	0.66	1 388.54 ~ 1 388.83	龙马溪组
622	1.1	1 401.21 ~ 1 401.48	龙马溪组
705	1	2 242.06 ~ 2 242.36	龙马溪组
708	5.4	2 279.16 ~ 2 279.45	龙马溪组
709	0.44	2 285.25 ~ 2 185.52	龙马溪组

表 2 岩心全矿物分析结果

Table 2 Mineral analysis results of cores

样号	石英	钾长石	斜长石	方解石	铁白云石	白云石	菱铁矿	黄铁矿	黏土矿物
618	39	5	15	17	3	3	—	1	17
622	37	5	13	15	3	2	—	2	23
705	41	7	15	16	—	3	—	1	17
708	30	3	6	29	—	16	—	4	12
709	40	—	3	23	—	14	1	—	19

1.2 实验原理及装置

通过测定吸附平衡前后吸附系统中的压力,根据气体状态方程转换成物质的量的变化计算吸附量。向参考室及样品室中注入一定量吸附气体,稳定后记录参考室压力为 p_1 ,样品室压力为 p_2 。利用气体压缩因子状态方程 $pV=znRT$ 分别计算参考室气体物质的量为 n_1 ,样品室气体物质的量为 n_2 。打开吸附室和参考室之间的阀门,记录最终平衡压力 p_0 ,利用气体压缩因子状态方程计算此时吸附系统气体总物质的量为 n_0 ,则气体在此压力下的吸附量为 $n_{ad}=n_1+n_2-n_0$ 。不断重复这一步骤,直到达到气体可能达到的最高压力,便可得到该气体的吸附等温线。

结合实验流程和采集数据的要求,基于物质平衡原理,自主设计建立了页岩中气体吸附解吸实验装置(图 1)。实验系统的基本要求:① 实验压力 0.1 ~ 40 MPa,控制精度 ± 0.01 MPa;② 实验温度为室温 ~ 100 °C,控制精度 ± 0.1 °C。吸附室体积 100 mL,参考室体积 200 mL,材质均为 316 L,胶圈密封,密封性良好;压力表量程 10 MPa,精度 0.25 MPa。

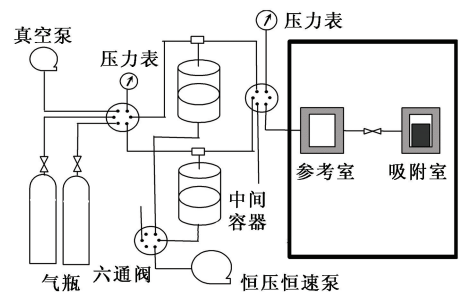


图 1 页岩中气体吸附和解吸实验装置示意图

Fig. 1 Experimental device of gas adsorption and desorption on shale

1.3 实验方法

页岩和煤岩对气体的吸附在某种程度上很相似,因此按照 GB/T19560-2004 煤的高压容量法等温吸附实验方法^[14]进行页岩的吸附和解吸附实验。具体实验步骤如下:

(1) 将页岩岩心粉碎,进行筛分,制得 60 ~ 80 目的粉末,置于 250 °C 高温下干燥 24 h,除去样品中的水分。对样品进行称重后放入吸附室,向参考室及吸附室充入氦气检测其气密性。

(2) 使用氦气采用两阶段气体膨胀法标定吸附系统体积。

(3)对整个吸附系统抽真空 1h,待水浴温度稳定后,向参考室充入 CO₂ 气体,记录稳定后参考室压力。打开参考室与吸附室之间的平衡阀,保持 6 h,记录最终平衡压力,计算页岩样品吸附气体量和单位质量页岩样品吸附气体量。重复此步骤,逐步提高实验压力,分别计算每一个压力点 p_i 下,页岩样品吸附量 N_i 和单位质量页岩样品的吸附气体量 Q_i ,完成吸附测试实验。

(4)吸附平衡后,放出参考室一定量气体,记录稳定后参考室压力。打开参考室与吸附室之间的平衡阀,保持 6 h,记录充分解吸附后最终平衡压力,计算压力由 p_i 降到 p_{i-1} 时页岩样品解吸气体量和单位质量页岩样品解吸量。重复此步骤,逐步降低实验压力,计算解吸附过程每一个平衡压力点 P'_i 下对应的页岩样品残余吸附量 N'_i 和单位质量页岩样品气体解吸量 ΔQ_i ,完成解吸附测试实验。

2 结果分析

气体在页岩中的等温吸附曲线表征的是页岩储

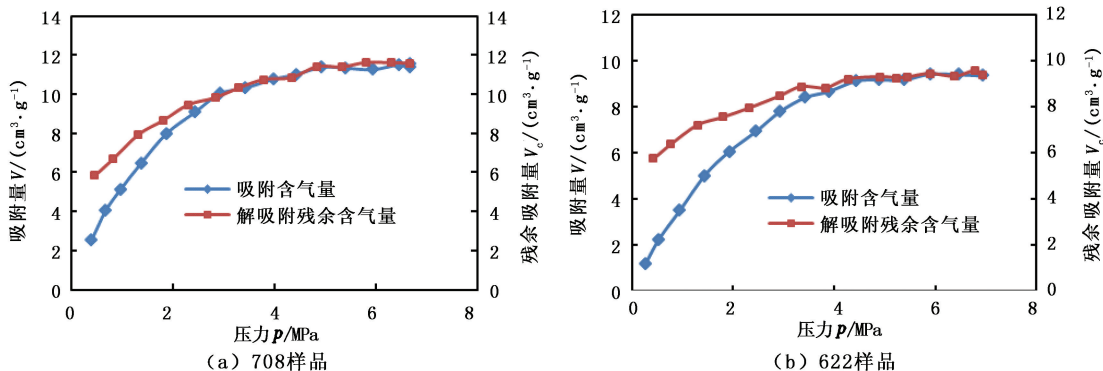


图 2 30 °C 下 CO₂ 在 708 和 622 样品上的等温吸附和解吸附曲线

Fig. 2 Adsorption and desorption isotherms of CO₂ on 708 and 622 samples at 30 °C

表 3 吸附解吸曲线拟合方程及相关系数

Table 3 Mathematics fitting equations of adsorption-desorption isotherms and correlation coefficient

样品编号	实验温度/°C	拟合方程	相关系数 R^2
622	30	吸附: $V = 13.01p / (2.240 + p)$	0.983
		解吸附: $V = 10.12p / (0.492 + p)$	0.998
708	30	吸附: $V = 14.58p / (1.615 + p)$	0.992
		解吸附: $V = 12.98p / (0.785 + p)$	0.997

从图中及 Langmuir 方程拟合相关系数可以看到,得到的等温吸附曲线是典型的 I 型等温曲线,Langmuir 方程拟合等温吸附及解吸数据效果均很好。

(1)在实验压力范围内,CO₂ 在两个页岩样品上的吸附量均随压力的升高而增大,且在低压区增

存气体的能力曲线,亚临界温度下单一气体的吸附大致有 6 种不同类型的气-固吸附等温线^[15]。Clarkson 等^[16]发现 Langmuir 和 DR 吸附模型大多数情况下均可应用于研究单一相气体在煤岩及页岩中的吸附。

Langmuir 等温吸附模型的数学表达式为

$$V = \frac{abp}{1+bp} = \frac{V_L p}{p_L + p} \quad (1)$$

式中, V 为吸附量, cm^3/g ; p 为实验压力, MPa ; V_L 为的 Langmuir 体积,表征页岩样品的最大吸附能力,与压力无关,取决于页岩的性质以及吸附气体的种类; p_L 为 Langmuir 压力,在此压力下页岩的吸附量达到最大吸附能力的 50%。

2.1 压力对吸附解吸的影响

图 2 为 30 °C 下 CO₂ 在 708 和 622 样品上的等温吸附和解吸附曲线。

对吸附解吸测试数据进行 Langmuir 等温吸附方程拟合,吸附解吸曲线拟合方程及相关系数如表 3 所示。

长较快,随着压力的升高,增长速度逐渐下降。

(2)在解吸附过程中,在高压区气体的解吸附速度较慢,随着压力进一步降低,解吸速度逐渐加快。

(3)解吸附过程中,随着实验压力的降低,解吸附曲线与吸附曲线不重合。相同实验压力下,解吸附后的残余吸附量大于吸附过程中的吸附量,存在解吸附滞后现象。

(4)从拟合公式看,解吸附曲线表征的吸附能力低于吸附曲线表征的吸附能力,Langmuir 压力也大大低于吸附曲线的压力值。

2.2 温度对吸附解吸的影响

图 3 为不同温度下 CO₂ 在 708 样品上的吸附和

解吸附等温曲线。

对吸附及解吸附数据分别进行 Langmuir 拟合, 得到吸附及解吸附过程中 CO₂ 在页岩样品上的最大吸附能力随温度的变化, 如图 4 所示。可以看出: ① 随着温度的升高, CO₂ 在页岩样品上的最大吸附量逐

渐减小, 且在任何压力下, 页岩上 CO₂ 在较高温度的下的最大吸附量均小于较低温度下的最大吸附量; ② 较高温度的下的残余吸附量小于较低温度下的残余吸附量, 但是高温下解吸附过程的残余吸附量下降幅度更大, 说明温度升高有利于气体的解吸附。

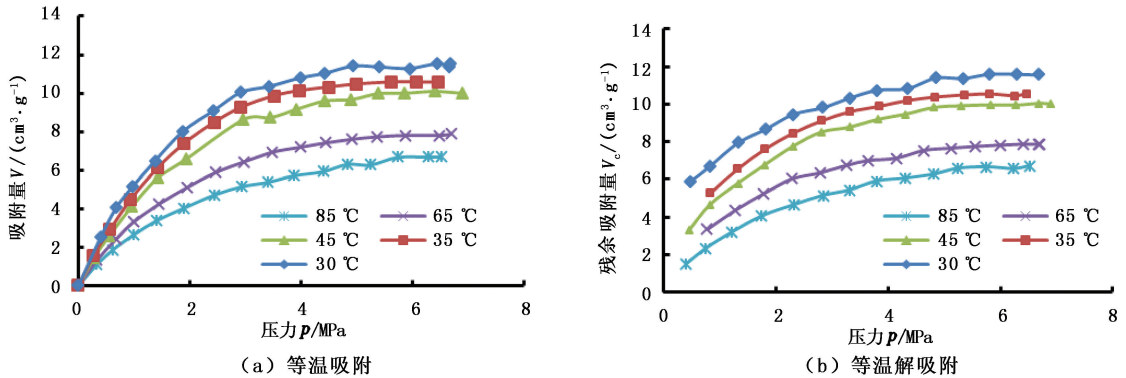


图 3 不同温度下 CO₂ 在 708 样品上的等温吸附解吸附曲线

Fig. 3 Adsorption and desorption isotherms of CO₂ on 708 sample under different temperature conditions

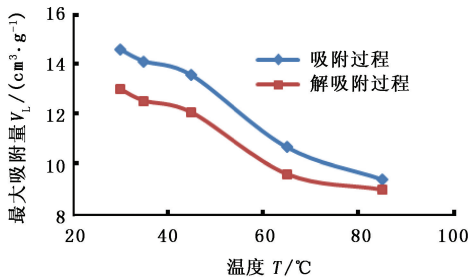


图 4 CO₂ 在 708 样品上吸附及解吸附过程的最大吸附量随温度变化曲线

Fig. 4 Maximum CO₂ sorption capacity in adsorption and desorption cycles versus temperature on 708 sample

吸附是气体分子在固体表面吸附和解吸附的动态平衡过程, 温度的升高加剧了气体分子热运动的程

度, 因此吸附和解吸附的速度都加快, 但由于吸附是放热的, 因此分子热运动的加剧有利于已吸附的分子脱离固体表面成为游离态, 即升温更有利于解吸附的进行。同理, 在降压解吸附过程中, 温度的升高加快了解吸附的速度, 因此使吸附量迅速下降^[17]。

2.3 有机碳含量对吸附解吸的影响

图 5 为 45 °C 下 CO₂ 在不同页岩样品上的等温吸附及解吸附曲线。对吸附及解吸附数据进行 Langmuir 方程拟合, 可得到该实验温度下 CO₂ 在不同页岩样品上的拟合数据, 根据表 1 及拟合数据得到各岩样 *w*(TOC) 与 CO₂ 吸附和解吸附过程最大吸附能力对比图, 如图 6 所示。

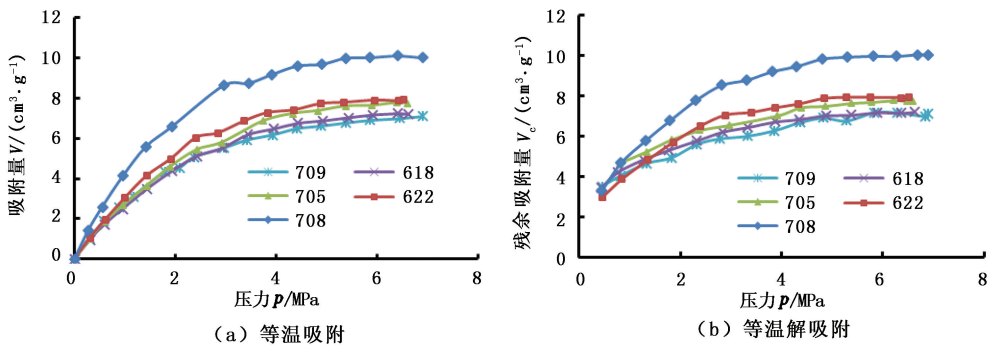


图 5 45 °C 下 CO₂ 在不同页岩样品上的等温吸附和解吸附曲线

Fig. 5 Adsorption and desorption isotherms of CO₂ on different shale samples at 45 °C

综合图 5、6 看出: ① 吸附和解吸附过程中, CO₂ 在页岩上的吸附量及残余吸附量均随着有机碳含量增大而增大, 呈正相关关系; ② CO₂ 在页岩上的最

大吸附量与有机碳含量呈正相关关系, 最大吸附能力随有机碳含量的增加而升高。

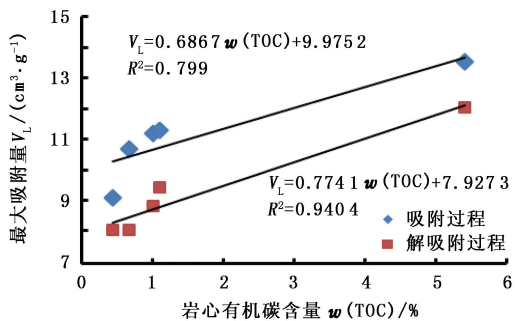


图 6 岩样 $w(\text{TOC})$ 与 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CO_2 吸附解吸附过程最大吸附能力的关系

Fig. 6 Maximum CO_2 sorption capacity in adsorption and desorption cycles versus $w(\text{TOC})$ of different shale samples at $45\text{ }^\circ\text{C}$

2.4 矿物质含量对吸附和解吸附的影响

图 7 与图 8 为根据表 2 及 Langmuir 拟合数据所做的岩样中不同石英及碳酸盐岩和黏土含量与 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CO_2 吸附解吸附过程最大吸附能力关系。

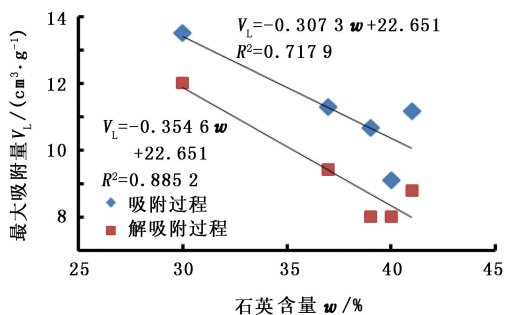


图 7 各岩样石英含量与 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CO_2 吸附及解吸附过程最大吸附能力关系图

Fig. 7 Maximum CO_2 sorption capacity in adsorption and desorption cycles versus quartz content of different shale samples at $45\text{ }^\circ\text{C}$

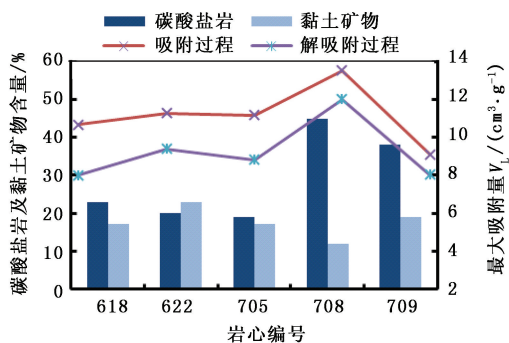


图 8 各岩样上碳酸盐岩及黏土含量与 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CO_2 吸附及解吸附过程最大吸附能力对比

Fig. 8 Relationship between content of carbonate and clay of different shale samples and maximum CO_2 sorption capacity in adsorption and desorption cycles at $45\text{ }^\circ\text{C}$

由图 7、8 看出:① CO_2 在页岩上的最大吸附能力与石英含量成负相关,样品中石英含量越高 CO_2 在页岩上的最大吸附量越小;石英含量越低最大吸附量反而升高;② CO_2 在页岩上的最大吸附量与样品中碳酸盐岩含量和黏土含量之间无明显的关系;③ CO_2 的最大吸附量与有机碳含量和石英含量之间虽有相关关系,但并不是过原点的线性关系,说明影响气体在页岩中最大吸附量的因素除有机碳含量和石英含量之外还有其他因素。

3 结论

(1) 对于实验页岩样品, CO_2 在页岩上的等温吸附曲线在实验压力范围内属于典型的 I 型等温曲线,使用 Langmuir 模型对吸附及解吸附数据进行拟合,相关程度较高。

(2) CO_2 在页岩上的解吸过程存在解吸附滞后现象,表现为解吸附曲线表征的最大吸附能力低于吸附曲线表征的最大吸附能力。

(3) 在相同的温度下,实验压力范围内, CO_2 在页岩中的吸附量随着压力的升高而增大;在相同的压力下, CO_2 在页岩中的吸附量随着温度的升高而减小。

(4) CO_2 在页岩上最大吸附量随有机碳含量增加而增大,随石英含量增加而减小,但最大吸附量与二者均不成线性比例,说明除此之外还有其他因素影响页岩对 CO_2 的吸附能力。

参考文献:

[1] 雷群,王红岩,赵群,等. 国内外非常规油气资源勘探开发现状及建议[J]. 天然气工业, 2008, 28(12): 7-10.
LEI Qun, WANG Hong-yan, ZHAO Qun, et al. Present situation and suggestion of unconventional oil and gas resources exploration and development at home and abroad[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(12): 7-10.

[2] 董大忠,邹才能,李建忠,等. 页岩气资源潜力与勘探开发前景[J]. 地质通报, 2011, 30(2/3): 324-336.
DONG Da-zhong, ZOU Cai-neng, LI Jian-zhong, et al. Resource potential, exploration and development prospect of shale gas in the whole world[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(2/3): 324-336.

(下转第 106 页)