

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.107>



高压条件下CO₂对页岩微观孔隙结构影响 及其在页岩中的吸附特征

张 臣^{1,2,3}, 周世新^{1,2*}, 陈 科⁴, 李 靖^{1,2}, 陈克非^{1,2,3}, 张玉红^{1,2,3},
李朋朋^{1,2,3}, 孙泽祥^{1,2,3}, 付德亮⁵

1. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃兰州 730000
2. 甘肃省油气资源研究重点实验室, 甘肃兰州 730000
3. 中国科学院大学, 北京 100049
4. 中国地质调查局油气资源调查中心, 北京 100083
5. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西西安 710016

摘 要: 为了解高压条件下二氧化碳(CO₂)对页岩微观孔隙结构改造及吸附行为, 以四川盆地焦页6井页岩为研究对象, 通过低温N₂吸附和重量法等温吸附实验, 研究了不同温压条件下CO₂处理前后的页岩微观结构特征及CO₂在页岩中的吸附行为。研究表明随处理温度升高, CO₂作用后的页岩比表面积呈下降趋势, 平均孔径和孔体积呈上升趋势, 微孔、中孔比例减少, 宏孔比例增大。CO₂会改变页岩孔隙结构, 改变程度与温度呈正相关关系。研究同时表明页岩对CO₂的过剩吸附量随压力增大而增加直至达到最大值, 后随压力增大而减小; 绝对吸附量随压力增大而增加, 在40 MPa之后, 吸附量趋于稳定。页岩对CO₂的吸附行为与温度压力有关, 在高压条件下, Langmuir模型依然能较好地拟合CO₂在页岩中的吸附。

关键词: 页岩气; 超临界CO₂; 微观结构; 吸附; 油气地质。

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2019)11-3773-10

收稿日期: 2019-05-23

Impact on Microscopic Pore Structure and Adsorption Behavior of Carbon Dioxide on Shale under High Pressure Condition

Zhang Chen^{1,2,3}, Zhou Shixin^{1,2*}, Chen Ke⁴, Li Jing^{1,2}, Chen Kefei^{1,2,3}, Zhang Yuhong^{1,2,3},
Li Pengpeng^{1,2,3}, Sun Zexiang^{1,2,3}, Fu Deliang⁵

1. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China
2. Key Laboratory of Petroleum Resources of Gansu Province, Lanzhou 730000, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
4. Oil & Gas Survey, China Geological Survey, Beijing 100083, China
5. Key Laboratory of Coal Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Natural Resources, Xi'an 710016, China

Abstract: In order to understand the transformation of microscopic pore structure and adsorption behavior of carbon dioxide (CO₂)

基金项目: 国家重大专项(Nos.2016ZX05003002-004, 2016B-0502, 2017ZX05036003-007); 中国科学院先导专项(No.XDB10010103); 国家自然科学基金项目(Nos.41072105, 41872147)。

作者简介: 张臣(1992-), 女, 博士, 主要从事非常规油气勘探开发、二氧化碳地质存储相关研究。ORCID: 0000-0002-8566-2008. E-mail: zhangc199204@163.com

***通讯作者:** 周世新, E-mail: sxzhou@lzb.ac.cn

引用格式: 张臣, 周世新, 陈科, 等, 2019. 高压条件下CO₂对页岩微观孔隙结构影响及其在页岩中的吸附特征. 地球科学, 44(11):3773-3782.

on shale under high pressure condition, using low-pressure N_2 adsorption analysis and isothermal adsorption instrument based on gravimetric method, the microstructural characteristics before and after CO_2 treatment, and the adsorption behavior of CO_2 in Jiaoye 6 shale from Jiaoshiba area of Sichuan basin were studied. The results show that the shale specific surface area decreased, and the average pore size and pore volume increased with increasing CO_2 treatment temperature. Besides, the proportions of micropore and mesopore decreased, and the proportion of macropore increased with increasing temperature. CO_2 could change the pore structure of shale, and the degree of change is positively correlated with temperature. The results also show that the excess adsorption amount of CO_2 increased with increasing pressure, reached a maximum value, and then decreased. The absolute adsorption amount of CO_2 increased with increasing pressure, and then tended to be stable after 40 MPa. The adsorption behavior of CO_2 on shale is related to temperature and pressure. Langmuir model can still fit CO_2 adsorption on shale well under high pressure.

Key words: shale gas; supercritical carbon dioxide; microscopic pore structure; adsorption; petroleum geology.

页岩气作为一种非常规能源,正在深刻地影响世界能源格局.页岩气开采多采用水力压裂技术,注入二氧化碳(CO_2)对页岩气开采及其封存意义重大,成为目前研究的热点领域(Zhang *et al.*, 2017).在美国 San Juan 盆地、加拿大 Fenn Big Valley 盆地、山西沁水盆地等,已开展了较多的 CO_2 提高页岩气、煤层气采收率的先导示范项目.

CO_2 注入后会对页岩、煤岩孔隙结构产生影响.部分学者研究认为,向页岩、煤岩中注入 CO_2 会增大其膨胀变形量,导致孔喉和裂缝变小(Day *et al.*, 2008; Pan and Connell, 2012; Lu *et al.*, 2016).由于 CO_2 分子吸附在页岩、煤岩基质上,会改变其表面势能,依据能量守恒原理,表面势能的改变量等于弹性势能的改变量,所以页岩、煤岩基质在吸附气体后会发生膨胀,可利用局部密度方程等对其膨胀增量进行计算(Pan *et al.*, 2010; Hol and Spiers, 2012; Anggara *et al.*, 2014). CO_2 临界温度为 $31.1\text{ }^\circ\text{C}$,临界压力为 7.38 MPa,页岩埋藏较深条件下, CO_2 多为超临界状态,具有高密度、低粘度和较强的扩散性,对可溶有机质具有溶解性,随温度压力的升高溶解性增强(肖洲等, 2011; Sabegh *et al.*, 2012).富含有机质的页岩会在超临界 CO_2 作用下发生有机质的溶解和萃取,萃取率与分子量、总有机碳含量(TOC)、比表面积和含水率有关.分子量小的碳氢化合物比大分子量的多环芳香烃族先萃取出来(Jafféa *et al.*, 1997),萃取率与页岩的 TOC、比表面积成正相关(Jarboe *et al.*, 2015),在有少量水的情况下萃取效果更明显(郭冀隆等, 2015),处理后样品中的粘土矿物会释放出结合水(Jiang *et al.*, 2016).也有前人研究 CO_2 充注后,页岩孔隙结构的变化.页岩的比表面积和孔隙率会随 CO_2 作用压力和时间的增大而增大,并产生次裂隙(Alemu *et al.*, 2011; Yin

et al., 2016),孔径经超临界 CO_2 作用后有增大的趋势(Okamoto *et al.*, 2005).

CO_2 在页岩中残留量与其在页岩中吸附行为相关,前人主要通过模拟法和实验法进行研究.模拟法分为蒙特卡罗模拟和分子动力学模拟(Lamberti *et al.*, 2002).前人通过模拟法,发现 CO_2 在粘土矿物的纳米孔隙中吸附能力强于甲烷(CH_4),且纳米孔隙中残留的 CH_4 气体能够被 CO_2 有效驱替出来,并且在不同纳米孔隙中竞争吸附和驱替性质存在一定差异(Sun *et al.*, 2017; Chong and Myshakin, 2018).模拟法对复杂体系进行简化,而页岩组成较为复杂,因此简化的岩石模型无法反映实际地质样品.前人通过实验法研究得出, CO_2 相对于 CH_4 在煤岩和页岩中具有较强的选择吸附性,页岩对 CO_2 的吸附量是 CH_4 的 4~5 倍(Luo *et al.*, 2015).有的学者验证了在超临界条件下,修改后的微孔充填模型能很好地拟合 CO_2 在页岩中的吸附(刘圣鑫等, 2015a).还有部分学者认为,页岩对 CO_2 吸附力的影响因素与 CH_4 相似,与样品总有机碳含量、成熟度和矿物种类有关(Duan *et al.*, 2016).

四川盆地焦石坝地区龙马溪组页岩是我国页岩气主要产气源岩之一,储层埋藏深度通常大于 2 000 m,平均压力系数为 1.5,地层流体压力可达 50 MPa(邹才能等, 2015),储层埋深的温度与压力均达到 CO_2 临界条件.前人针对 CO_2 对页岩孔隙结构改造及吸附行为研究,主要局限于 25 MPa 以下(Gasparik *et al.*, 2012, 2014; Ao *et al.*, 2017),与实际地质体系的温度压力条件相去甚远,亟需开展高压条件下 CO_2 对页岩孔隙结构改造及吸附行为的研究.因此,本文通过低温 N_2 吸附和 CO_2 等温吸附实验,探讨在高温高压条件下, CO_2 对页岩微观孔隙结构改造和吸附行为,以期对 CO_2 提高页岩气采收率以及 CO_2 地质封存提供有益帮助.

1 实验样品与分析方法

1.1 实验样品

四川盆地页岩气资源丰富,而下志留统龙马溪组的页岩是四川盆地主要产气源岩之一,该地区页岩有机质碳含量较高,有机质类型主要以 I 型干酪根为主,热演化度适中(张晓明等, 2017),并且初步证实该区龙马溪组的页岩储层条件和美国页岩气主力产层特征相似.本文选取四川盆地东部焦石坝地区焦页 6 井龙马溪组页岩为研究对象.

通过 X—射线衍射(XRD)分析得到页岩矿物组成主要为石英(53.6%),其次为粘土矿物(22.0%)、斜长石(7.7%),钾长石、方解石、白云石和黄铁矿含量均小于 5.0%.其中,粘土矿物以伊利石为主(表 1).该样品总有机碳含量为 2.0%,镜质体反射率为 2.4%,有机质类型为 I 型.

1.2 扫描电镜

利用德国 ZEISS 仪器公司生产的超高分辨率发射扫描电镜(SEM)观察页岩样品的微观形貌和孔隙结构特征,分辨率最高可达 0.8 nm.样品制备首先对垂直样品的层面切割,然后用 9 μm、2 μm 粒度砂纸对样品表面进行磨光,最后对页岩样品氩离子抛光处理 2 h,选用 5.5 kV 和 2.0 kV 加速电压交替进行抛光,得到表面光滑样品,以便观察.

1.3 低温氮气吸附

低温氮气吸附主要适用于中孔(2~50 nm)的分析.实验采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型全自动快速比表面积及孔径分析仪.先将样品粉碎至 60 目(0.250 mm)左右,110 ℃下自动脱气 10 h,再在 110 ℃下原位脱气 2 h 以除去样品中残余气体,后通入氦气(纯度为 99.999%),在 -191 ℃条件下来进行等温吸附与脱附实验.比表面积最低可检测到 5×10⁻⁴ m²/g,孔径测量范围为 1.7~280 nm,孔体积最低可检测到 1×10⁻⁴ cm³/g.本文计算样品比表面积使用多点 BET 模型线性回归而得到,孔径分布与孔体积采用 DFT 模型计算,

DFT 理论采用分子统计热力学方程,关联等温线与吸附质—吸附剂系统的微观性质,基于 Tarazona 状态方程的解,得到多孔吸附等温线,用于孔结构分析(Do and Do, 2003).

1.4 重量法等温吸附

重量法等温吸附测试实验使用的是 Rubotherm 公司的 Dreisbach-2002 磁悬浮天平,实验包括前处理、浮力测试以及吸附测试 3 个步骤.前处理将样品粉碎至 60 目左右,在 110 ℃条件下保持真空 10 h,以除去样品上所吸附的气体和水蒸气,随后通入氦气(纯度为 99.999%)进行浮力测试,得出样品质量与体积.吸附测试前,在 110 ℃条件下进行 2 h 抽真空去除样品上残留氦气.吸附实验采用 CO₂(纯度为 99.999%),测试压力为 0.01~50 MPa,设定 15 个压力点,测试温度分别为 40 ℃、60 ℃、80 ℃、100 ℃,均大于 CO₂临界温度.测量从真空状态开始按照预设压力途径进行达到 50 MPa,每个压力点的平衡时间为 4 h.将 0.01~50 MPa,40 ℃、60 ℃、80 ℃、100 ℃条件下,在磁悬浮天平中吸附 CO₂后的 4 个样品分别再次进行低温氮气吸附实验,探究超临界 CO₂作用对页岩微观结构的影响.

2 实验结果及讨论

2.1 原始样品孔隙体积特征

依照国际理论与应用化学协会(IUPAC, 1991)提出孔隙的分类标准,孔径小于 2 nm 的为微孔,孔径大于 50 nm 的为宏孔,孔径 2~50 nm 的为中孔.综合低温气体吸附分析结果,焦页 6 井页岩样品总孔体积为 9.64×10⁻³ cm³/g,其中微孔占 30%,中孔占 49%,宏孔占 21%,页岩孔隙以微孔和中孔为主(表 2).同时,对焦页 6 井页岩孔径分布研究发现,中孔和宏孔较为分散(图 1a).焦页 6 井页岩样品比表面积为 13.57 m²/g,图 1b 描述了页岩样品比表面积随孔径的变化特征,可以看出样品比表面积主要来源于微孔和中孔.

表 1 四川盆地焦石坝地区焦页 6 井页岩矿物组分
Table 1 Mineral compositions of Jiaoye 6 shale in Jiaoshiba area of Sichuan basin

井名	深度(m)	全岩矿物组分(%)							粘土矿物组成(%)		
		石英	斜长石	钾长石	方解石	白云石	黄铁矿	粘土矿物	绿泥石	伊利石	伊/蒙混层
焦页 6	2 770.0	53.6	7.7	1.3	2.7	3.5	3.0	22.0	29.0	42.0	29.0

表 2 页岩孔隙结构特征和 CO₂ 吸附特征

Table 2 Pore structure and CO₂ adsorption characteristics of shale samples

样品	微孔比例 (%)	中孔比例 (%)	宏孔比例 (%)	DFT 孔体积 (10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)	BET 比表面积 (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径 (nm)	Langmuir 吸附量 (mg·g ⁻¹)	P _L (MPa)	R ²
原始	30	49	21	9.64	13.57	6.35	-	-	-
T=40℃	23	43	34	14.21	11.40	6.51	9.29	1.47	0.992
T=60℃	21	44	35	10.24	12.17	7.42	6.94	1.05	0.994
T=80℃	18	46	36	11.08	10.59	7.82	6.88	0.94	0.997
T=100℃	20	42	38	12.93	10.45	7.39	4.31	0.99	0.998

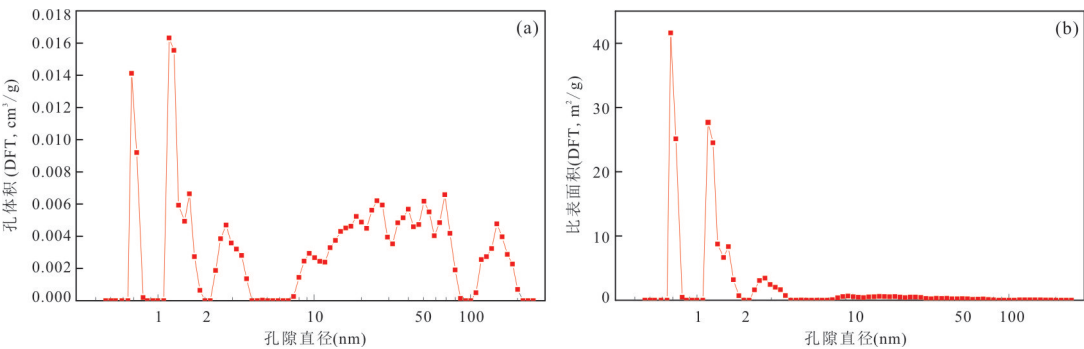


图 1 页岩孔体积(a)和比表面积(b)分布特征

Fig.1 Pore size distribution (a) and pore specific surface distribution (b) of shale

2.2 原始样品孔隙结构特征

依据 IUPAC 分类标准 (Brunauer *et al.*, 1940), 样品吸附等温线为反 S 型, 呈 II 型吸附等温线, 该样品吸附与脱附曲线分支大致平行, 吸附曲线在接近饱和蒸汽压时变得陡峭, 为 H3 型滞后回线, 同时也具有 H2、H4 型滞后回线特点.

吸附曲线的形状可以用来定性评价页岩孔径分布 (周尚文等, 2017), 具体而言, 在相对压力小于 0.01 时, 页岩样品具有较大的吸附量, 表明样品微孔含量较高; 在相对压力接近饱和蒸汽压时, 吸附量急剧上升, 表明页岩样品存在一定量的大孔. 脱附曲线存在急剧下降拐点, 说明样品中不同孔径大小的孔都是以两端开放的形式存在, 孔隙类型主要以管状孔和平行壁的狭缝状孔为主 (图 2) (严继民和张启元, 1979).

扫描电镜和能谱图 (EDS) 观察表明, 页岩样品发育大量有机质孔和较多的无机孔 (图 3). 有机质孔主要呈椭圆形和圆形, 有机质孔主要以中孔为主 (图 3a 和 3b). 无机孔主要分布在石英和长石颗粒之间 (图 3c, 3d, 3e, 3g), 主要表现为不规则狭缝形和三角形. 此外, 也发育较多的粘土矿物粒间孔和草莓状黄铁矿晶间孔 (图 3c, 3d,

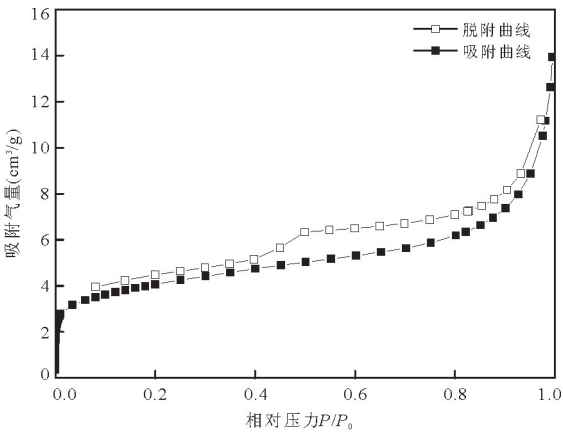


图 2 页岩原始样品 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of original shale

3f, 3h). 发育的有机孔和无机孔可较好地形成孔隙网络, 有利于后期压裂改造.

2.3 超临界 CO₂ 对页岩孔隙结构的影响

2.3.1 低温 N₂ 吸附-脱附曲线 对比不同温度条件下经超临界 CO₂ 处理后的页岩样品与原始页岩样品的低温 N₂ 吸附-脱附曲线 (图 4) 显示, 经不同温度条件下超临界 CO₂ 处理的页岩样品与原始样品的吸附等温线形状基本一致, 为 II 型吸附等温线, 表明超临界 CO₂ 处理后没有改变页岩样品的孔隙形状.

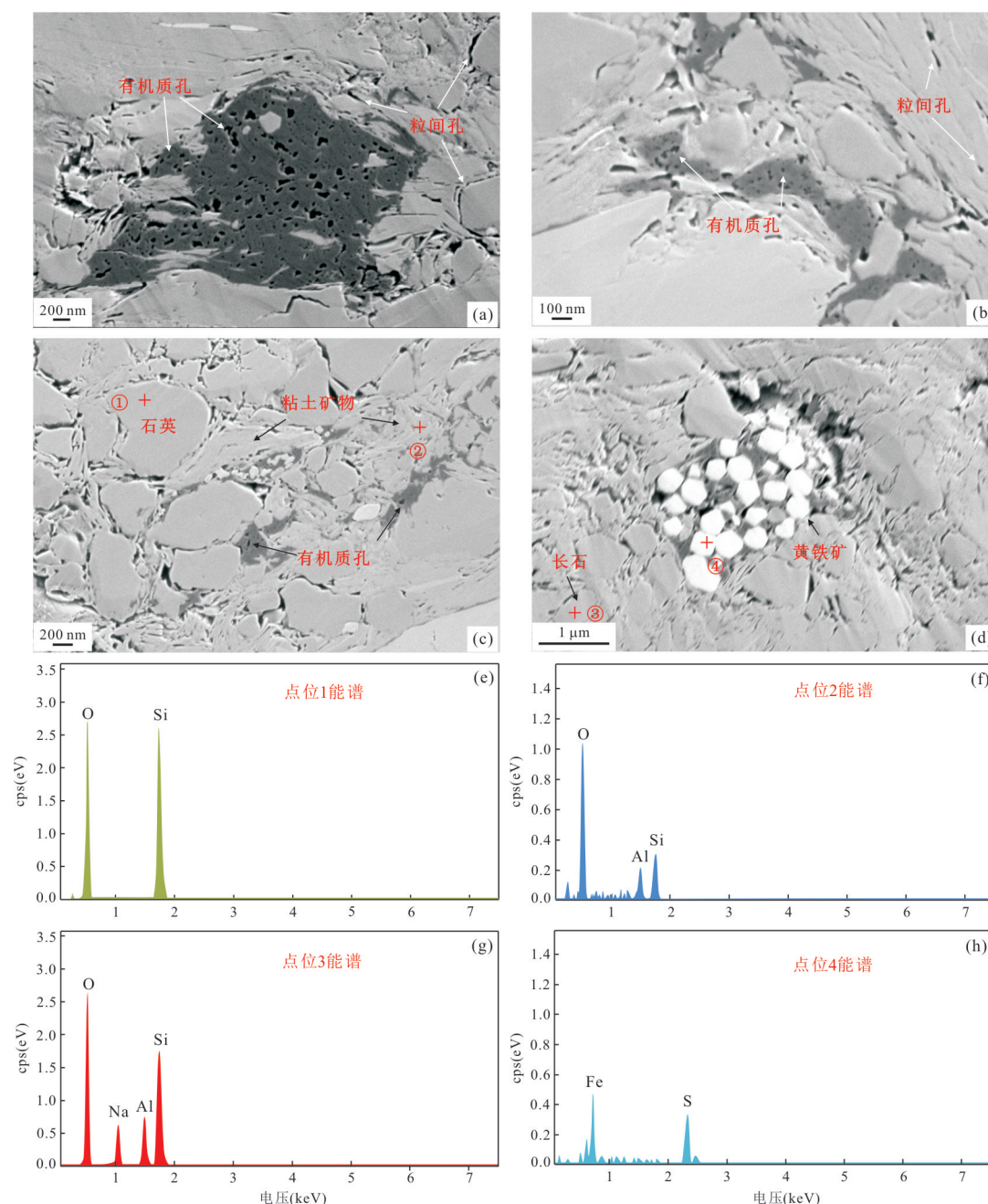


图3 页岩扫描电镜图和能谱图

Fig.3 The SEM and EDS images of shale

经不同温度条件下超临界 CO₂ 处理后的 4 个样品, 吸附量均小于原样品吸附量, 并且原样品吸附量 > CO₂ (T=60 °C) 处理吸附量 > CO₂ (T=40 °C) 处理吸附量 > CO₂ (T=80 °C) 处理吸附量 > CO₂ (T=100 °C) 处理吸附量, 总体吸附量随处理温度增加呈下降趋势. 不同温度条件下超临界 CO₂ 处理的页岩样品吸附量差异较小, 推测主要由于实验中超临界 CO₂ 作用与页岩的接触时间较短有关.

2.3.2 孔隙结构参数 通过低温氮气吸附法得到

页岩相关孔隙结构参数, 从图 5a~5c 中可以看出, 随着实验温度的升高, 页岩经超临界 CO₂ 作用后比表面积呈下降趋势、平均孔径及孔体积呈上升趋势, 其中 40 °C 条件下处理的页岩孔体积较大为异常点. 通过实验可知, 温度不同, 超临界 CO₂ 对页岩孔隙结构影响程度不同. 图 5d 为不同温度条件下超临界 CO₂ 作用后页岩孔径比例变化, 可以看出经超临界 CO₂ 处理后的样品与原始样品相比, 其微孔和中孔比例减小, 宏孔占比增大. 随着实验温度的升高,

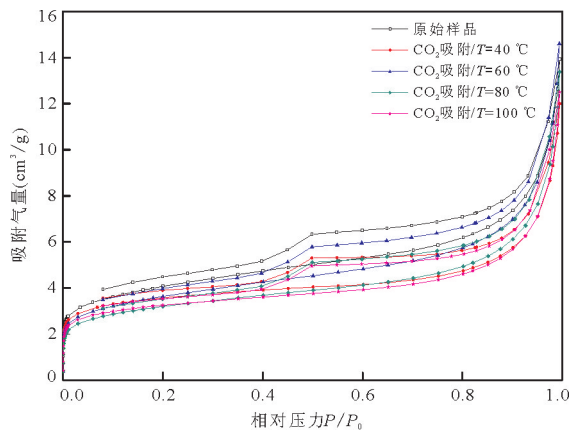


图4 不同温度条件下超临界CO₂作用后页岩的N₂吸附—脱附曲线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of shale samples after supercritical CO₂ treatment at different temperatures

样品微孔所占比例降低,宏孔所占比例升高.

目前认为超临界CO₂对页岩孔隙结构的影响机制主要表现为以下两方面:第一,页岩吸附CO₂后发生了吸附膨胀并变形,从而导致孔喉变窄,该机制主要使页岩中的宏孔和中孔向中孔和微孔转变;第

二,由于超临界CO₂具有溶解性以及萃取小分子物质的性质,可萃取页岩中部分有机质并溶解部分矿物,页岩中的微孔和中孔向中孔和宏孔转变(Yin *et al.*, 2016).超临界CO₂和页岩相互作用过程中,页岩孔隙结构变化受以上两方面共同影响.本次研究中,经超临界CO₂处理后的4个页岩样品,它们的比表面积呈下降趋势,平均孔径和孔体积呈上升趋势,表明超临界CO₂对该样品有机质萃取及部分矿物组分溶解引起的孔隙结构变化大于页岩吸附膨胀效应的影响.具体表现为页岩样品的微孔和中孔分别向中孔和宏孔转变,导致页岩平均孔径增大,同时由于微孔数量减小导致比表面积降低.随着实验温度增加,超临界CO₂萃取页岩中有机质能力增加,对页岩微观孔隙结构影响增强,使得更多微孔和中孔向中孔和宏孔转变.此外,经过40 °C条件下超临界CO₂处理后的页岩样品,其氮气吸附量与孔体积出现异常(图4和5c),可能是由于40 °C接近CO₂临界温度(31.1 °C),该温度条件下的CO₂萃取能力较强,从而有更多的微孔和中孔向中孔和宏孔转变,导致其孔体积较大,吸附量较小.

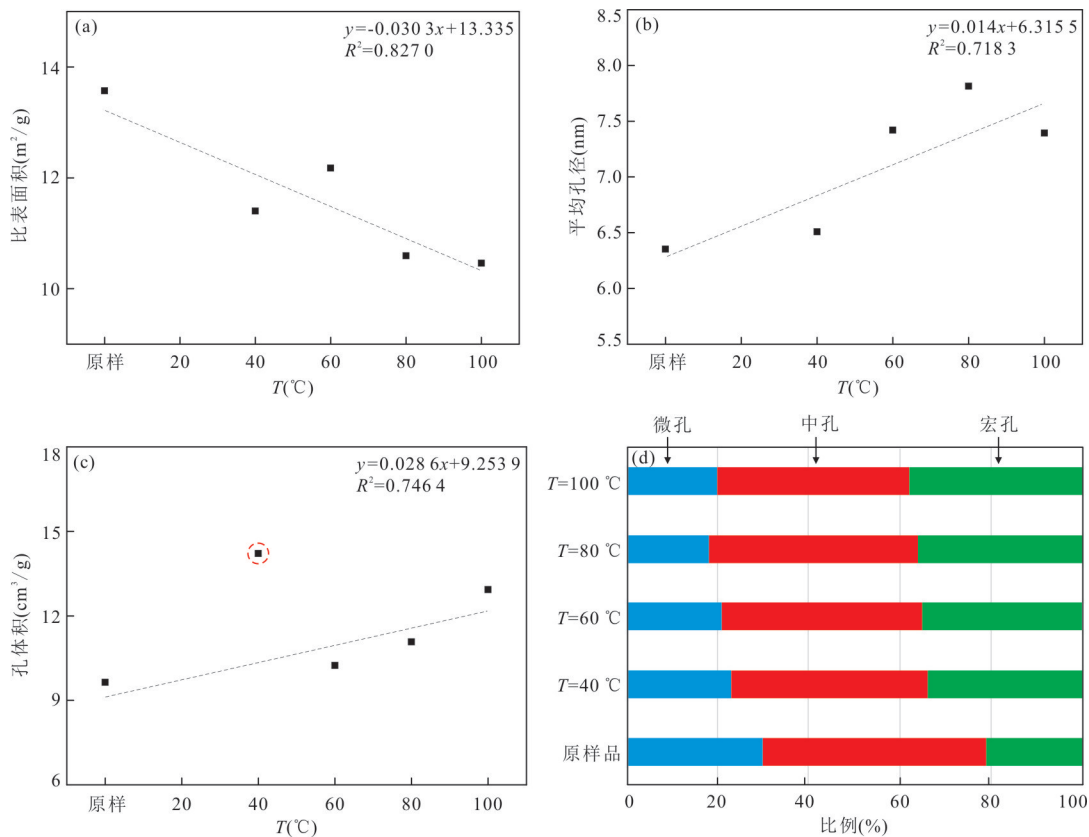


图5 不同温度条件下超临界CO₂作用后页岩孔隙结构参数

Fig. 5 Pore structure parameters of shale samples after supercritical CO₂ treatment at different temperatures

2.4 高温高压条件下页岩中 CO₂的吸附特征

依据 Gibbs 吸附定义,在气/固吸附体系中,吸附剂表面的吸附层(或吸附相)中的吸附质分子,不能全部作为“吸附量”,其中按游离相密度分布于吸附相空间的分子与气/固分子间的作用力无关.因此将吸附相空间中吸附质分子总量减去按游离相密度分布于吸附相空间的分子量得到的差值称为“过剩吸附量”或“Gibbs 过剩吸附量”,而将吸附相空间中的吸附质分子的总量称为“绝对吸附量”.过剩吸附量为:

$$n_{\text{ex}} = n_{\text{a}} - v_{\text{a}} \rho_{\text{g}}, \quad (1)$$

$$n_{\text{ex}} = v_{\text{a}} (\rho_{\text{a}} - \rho_{\text{g}}), \quad (2)$$

等式中, n_{ex} 为过剩吸附量, mg/g; n_{a} 为绝对吸附量, mg/g; v_{a} 为吸附相体积, cm³/g; ρ_{g} 为游离相密度, g/cm³; ρ_{a} 为吸附相密度, g/cm³. 过剩吸附量的实质含义是吸附相气体密度超过游离相气体密度那部分的吸附气量. 绝对吸附量通常使用 Langmuir 绝对吸附模型来进行拟合, Langmuir 模型是建立在单分子层等温吸附基础之上的吸附方程, 方程中的各个参数均具有明确的物理意义, 不涉及到对吸附相态作任何假设. 通常可以表示为:

$$n_{\text{a}} = \frac{n_{\text{o}} P}{P_{\text{L}} + P}, \quad (3)$$

等式中 n_{o} 为 Langmuir 吸附量, 为页岩的理论饱和吸附量, mg/g; P_{L} 为 Langmuir 压力, 即当吸附量为饱和吸附量一半时所对应的压力, MPa. 依据 Gibbs 吸附的定义, 基于 Langmuir 模型, 得到 Langmuir 过剩吸附模型 (Li *et al.*, 2018):

$$n_{\text{ex}} = \frac{n_{\text{o}} P}{P_{\text{L}} + P} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{g}}}{\rho_{\text{a}}} \right). \quad (4)$$

图 6a 所示散点为实验实测数据, 曲线为 Lang-

muir 方程拟合得到的过剩吸附曲线. 不同温度条件下, 过剩吸附曲线趋势大致相同, 且实验温度越低, CO₂ 最大吸附量所对应的压力越大. 温度一定, 压力小于 6 MPa 时, 吸附量均随压力的增大而快速增加; 当压力达到 6~9 MPa 时, 过剩吸附量均随压力增大而缓慢增加并达到最大吸附量; 当压力大于 9 MPa 时, 吸附量随压力增大而减小, 并出现负吸附现象. 这与人研究得出页岩对 CO₂ 吸附量随压力增加先出现极大值, 后随压力增加而减小相一致 (刘圣鑫等, 2015a, 2015b). 还有部分学者研究得出页岩对 CO₂ 的吸附量随压力增大而增加 (Luo *et al.*, 2015; 朱阳升等, 2016), 不同原因在于前人实验压力一般较小 (<15 MPa), 未达到吸附极值点. 本实验出现负吸附主要原因如下:

(1) 实验温压条件下, 页岩对 CO₂ 吸附为超临界吸附. 超临界气体吸附机理与临界温度以下的吸附机理有着本质的不同. 在临界温度以下的 CO₂ 为气体, 可以在页岩表面发生多分子层的吸附、在微孔中发生体积充填, 在中孔中发生毛细凝聚现象. 但在临界温度以上时, CO₂ 分子不发生毛细凝聚, 只表现为单一形式的吸附等温线. 在吸附初期呈现 I 类等温线特征, 吸附量出现最大值后开始降低, 并出现负吸附现象 (周理等, 1999, 2000).

(2) Langmuir 过剩吸附模型中的 Langmuir 吸附量、Langmuir 压力和吸附相密度为固定值. 在低压区, 游离相密度较小接近于 0, $(1 - \rho_{\text{g}}/\rho_{\text{a}})$ 趋近于 1, 所以在低压区过剩吸附量随压力增大而增加, 并出现最大值, 表现为 I 型等温吸附线; 当压力逐渐增大时, 游离相密度增速变大, $(1 - \rho_{\text{g}}/\rho_{\text{a}})$ 逐渐减小, 所以在该压力区过剩吸附量随压力增大而减小; 当游离相密度大于吸附相密度时, $(1 - \rho_{\text{g}}/\rho_{\text{a}})$ 为负数, 所以出现负吸附现象.

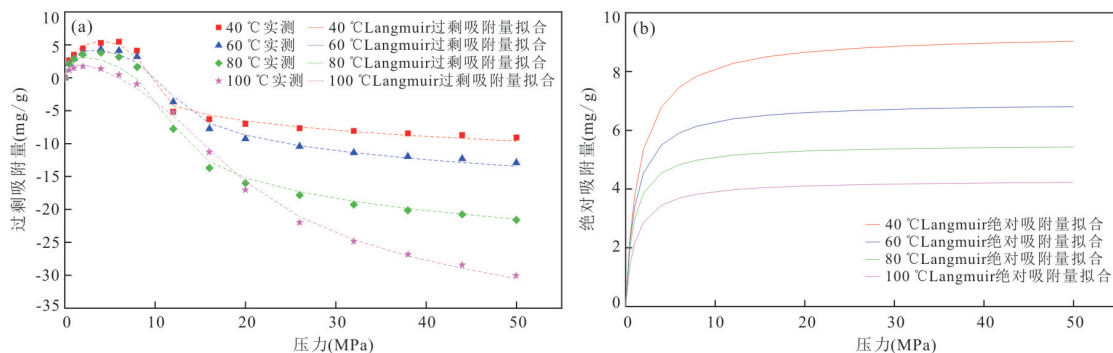


图 6 页岩的 CO₂ 过剩吸附曲线(a)和绝对吸附曲线(b)

Fig.6 Excess adsorption isotherms (a) and absolute adsorption isotherms (b) of CO₂ on shale

图 6b 是根据样品 CO₂ 吸附实测数据, 采用 Langmuir 绝对吸附模型进行拟合后所得到的绝对吸附曲线. 温度一定, 压力小于 9 MPa 时, 页岩对 CO₂ 的绝对吸附量随压力的增大而急剧增大; 当压力介于 9~40 MPa 时, CO₂ 吸附量缓慢增加; 当压力大于 40 MPa 时, 页岩对 CO₂ 的吸附量趋于稳定直至达到最大吸附量. 相同压力条件下, 随着温度的升高, 页岩对 CO₂ 的吸附量减小, 表明温度升高会降低页岩对 CO₂ 的吸附量. 这主要由于温度升高增加了 CO₂ 分子动能, 使它不易被页岩表面吸附.

表 2 为基于 0.01~50 MPa 等温吸附实验, 通过 Langmuir 模型拟合得到的特征参数, 得出龙马溪组页岩对 CO₂ 最大吸附量为 4.31~9.29 mg/g. 本实验是在无压条件下进行的, 页岩在实际地质条件下处于地下覆压状态, 前人研究认为覆压增加会导致孔隙度减小, 比表面积降低 (Athy, 1930), 而页岩对 CO₂ 的吸附能力与比表面积呈正相关 (朱阳升等, 2016; 谢卫东等, 2018), 因此在地下覆压条件下, 页岩对 CO₂ 吸附能力应低于本实验所得结果, 在实际地质应用中应考虑该因素对吸附能力的影响.

前人针对该地区页岩开展了 0.01~60 MPa CH₄ 等温吸附实验, 得出页岩对 CH₄ 最大吸附量在 1.28~2.42 mg/g (Li *et al.*, 2018), 页岩对 CO₂ 的吸附量远大于 CH₄, 约为 4 倍. 利用 Langmuir 过剩吸附模型对吸附量进行拟合发现, 在高温高压条件下, Langmuir 过剩吸附模型对实测数据具有较好的拟合效果, 相关性均达到了 0.99 (表 2). 通过本文实验的结果表明, 可以将 Langmuir 模型扩展到高温高压的超临界领域.

3 结论

(1) 焦页 6 井原始页岩样品微孔、中孔含量较高, 孔隙类型为管状孔和平行壁的狭缝状孔. 经超临界 CO₂ 作用后的页岩, 随处理温度升高, 比表面积呈下降趋势, 平均孔径和孔体积呈上升趋势, 微孔、中孔比例减少, 宏孔比例增大, 孔隙类型不变. 超临界 CO₂ 改变页岩孔隙结构的原因: 随处理温度的升高, 超临界 CO₂ 流体密度增大, 溶解度增大, 萃取页岩孔隙、裂缝中更多的有机质, 使页岩中孔隙、裂缝变大, 微孔、中孔向中孔及宏孔转变. 由于超临界 CO₂ 改变了页岩孔隙结构, 降低了微孔比例, 最终会导致页岩对 CH₄ 及 CO₂ 吸附量的降低, 吸附能力发生改变, 对页岩气开发有积极意义, 对 CO₂ 地质封存

有消极意义, 在进行四川焦石坝地区龙马溪组页岩气储量估计及该地区 CO₂ 封存潜力预估时需要考虑这一因素的影响.

(2) Langmuir 过剩吸附模型对数据进行拟合后得到过剩吸附曲线, 当温度一定, 压力为 0~9 MPa 时, 页岩对 CO₂ 过剩吸附量随压力增大而增加, 增加速率由快减慢; 压力大于 9 MPa 时, 吸附量随压力增大而减小, 并出现负吸附现象; 当压力一定时, 页岩对 CO₂ 的过剩吸附量随温度的升高而减小. 在 0.01~50 MPa 条件下, Langmuir 过剩吸附模型对实测数据具有较好的拟合效果, 可以将 Langmuir 模型扩展到高温高压的超临界领域.

(3) 经 Langmuir 绝对吸附模型拟合后得到绝对吸附曲线, 在 0.01~50 MPa 条件下, 龙马溪组页岩对 CO₂ 最大吸附量在 4.31~9.29 mg/g. 当温度不变, 压力小于 9 MPa 时, 页岩对 CO₂ 的绝对吸附量随压力增大而急剧增加; 当压力为 9~40 MPa 时, CO₂ 吸附量缓慢增加; 当压力大于 40 MPa 时, 页岩对 CO₂ 的吸附量趋于稳定直至达到最大吸附量. 相同压力条件下, 页岩对 CO₂ 的绝对吸附量随温度的升高而减小.

致谢: 感谢匿名审稿人的宝贵建议.

References

- Alemu, B. L., Aagaard, P., Munz, I. A., et al., 2011. Cap-rock Interaction with CO₂: A Laboratory Study of Reactivity of Shale with Supercritical CO₂ and Brine. *Applied Geochemistry*, 26 (12): 1975–1989. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.028>
- Anggara, F., Sasaki, K., Rodrigues, S., et al., 2014. The Effect of Megascopic Texture on Swelling of a Low Rank Coal in Supercritical Carbon Dioxide. *International Journal of Coal Geology*, 125: 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.02.004>
- Ao, X., Lu, Y. Y., Tang, J. R., et al., 2017. Investigation on the Physics Structure and Chemical Properties of the Shale Treated by Supercritical CO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, 20: 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.05.028>
- Athy, L.F., 1930. Density, Porosity and Compaction of Sedimentary Rocks. *AAPG Bulletin*, 14(1): 1–24.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., et al., 1940. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62 (7): 1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- Chong, L., Myshakin, E. M., 2018. Molecular Simulations

- of Competitive Adsorption of Carbon Dioxide - Methane Mixture on Illitic Clay Surfaces. *Fluid Phase Equilibria*, 472: 185—195. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.019>
- Day, S., Fry, R., Sakurovs, R., 2008. Swelling of Australian Coals in Supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology*, 74 (1) : 41—52. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2007.09.006>
- Do, D. D., Do, H. D., 2003. Pore Characterization of Carbonaceous Materials by DFT and GCMC Simulations: A Review. *Adsorption Science & Technology*, 21 (5) : 389—423. <https://doi.org/10.1260/026361703769645753>
- Duan, S., Gu, M., Du, X. D., et al., 2016. Adsorption Equilibrium of CO₂ and CH₄ and Their Mixture on Sichuan Basin Shale. *Energy & Fuels*, 30(3) : 2248—2256. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02088>
- Gasparik, M., Ghanizadeh, A., Bertier, P., et al., 2012. High - Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from the Netherlands. *Energy & Fuels*, 26 (8) : 4995—5004. <https://doi.org/10.1021/ef300405g>
- Gasparik, M., Rexer, T. F. T., Aplin, A. C., et al., 2014. First International Inter-Laboratory Comparison of High-Pressure CH₄, CO₂ and C₂H₆ Sorption Isotherms on Carbonaceous Shales. *International Journal of Coal Geology*, 132: 131—146. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.07.010>
- Guo, J. L., Li, Z. J., Zhang, Y. Y., et al., 2015. An Experimental Study of the Extraction of Organic Carbon from Shale during the CO₂-Water-Rock Interaction Related to Geological CO₂ Storage. *Earth Science Frontiers*, 22 (5): 239—246 (in Chinese with English abstract).
- Hol, S., Spiers, C. J., 2012. Competition between Adsorption-Induced Swelling and Elastic Compression of Coal at CO₂ Pressures up to 100 MPa. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60(11): 1862—1882. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2012.06.012>
- Jafféa, R., Gong, Y. M., Furton, K. G., 1997. Temperature Effects on Supercritical Carbon Dioxide Extractions of Hydrocarbons from Geological Samples. *Journal of High Resolution Chromatography*, 20(11) : 586—590. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240201104>
- Jarboe, P. J., Candela, P. A., Zhu, W. L., et al., 2015. Extraction of Hydrocarbons from High-Maturity Marcellus Shale Using Supercritical Carbon Dioxide. *Energy Fuels*, 29(12) : 7897—7909.
- Jiang, Y. D., Luo, Y. H., Lu, Y. Y., et al., 2016. Effects of Supercritical CO₂ Treatment Time, Pressure, and Temperature on Microstructure of Shale. *Energy*, 97: 173—181. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.124>
- Lamberti, V. E., Fosdick, L. D., Jessup, E. R., et al., 2002. A Hands-on Introduction to Molecular Dynamics. *Journal of Chemical Education*, 79 (5) : 601. <https://doi.org/10.1021/ed079p601>
- Li, J., Zhou, S. X., Gaus, G., et al., 2018. Characterization of Methane Adsorption on Shale and Isolated Kerogen from the Sichuan Basin under Pressure up to 60 MPa: Experimental Results and Geological Implications. *International Journal of Coal Geology*, 189: 83—93. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.02.020>
- Liu, S. X., Zhong, J. H., Ma, Y. S., et al., 2015a. Study of Microscopic Pore Structure and Adsorption Isothermal of Carboniferous Shale, Eastern Qaidam Basin. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 39 (1) : 33—42 (in Chinese with English abstract).
- Liu, S. X., Zhong, J. H., Ma, Y. S., et al., 2015b. Supercritical Isothermal Adsorption of Gas in Shale. *Coal Geology & Exploration*, 43 (3) : 45—50 (in Chinese with English abstract).
- Lu, Y. Y., Ao, X., Tang, J. R., et al., 2016. Swelling of Shale in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 30: 268—275. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.02.011>
- Luo, X. R., Wang, S. Z., Wang, Z. G., et al., 2015. Adsorption of Methane, Carbon Dioxide and Their Binary Mixtures on Jurassic Shale from the Qaidam Basin in China. *International Journal of Coal Geology*, 150/151: 210—223. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.09.004>
- Okamoto, I., Li, X. C., Ohsumi, T., 2005. Effect of Supercritical CO₂ as the Organic Solvent on Cap Rock Sealing Performance for Underground Storage. *Energy*, 30(11—12) : 2344—2351. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2003.10.025>
- Pan, Z. J., Connell, L. D., 2012. Modelling Permeability for Coal Reservoirs: A Review of Analytical Models and Testing Data. *International Journal of Coal Geology*, 92: 1—44. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.12.009>
- Pan, Z. J., Connell, L. D., Camilleri, M., et al., 2010. Effects of Matrix Moisture on Gas Diffusion and Flow in Coal. *Fuel*, 89 (11) : 3207—3217. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.038>
- Sabegh, M. A., Rajaei, H., Esmailzadeh, F., et al., 2012. Solubility of Ketoprofen in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 72: 191—197. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.08.008>
- Sun, H. Y., Zhao, H., Qi, N., et al., 2017. Molecular Insights into the Enhanced Shale Gas Recovery by Carbon Dioxide in Kerogen Slit Nanopores. *The Journal of Phys-*

- ical Chemistry C*, 121(18): 10233–10241. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02618>
- Xiao, Z., Deng, H., Hou, W., et al., 2011. Development and Discussion of New Technology of Shale Gas Exploration and Exploitation. *Drilling & Production Technology*, 34(4): 18–20 (in Chinese with English abstract).
- Xie, W. D., Wang, M., Dai, X. G., 2018. CO₂ Adsorption Characteristics and Its Affecting Factors of Lower Silurian, Longmaxi Formation Shale in Southeast Chongqing. *Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science)*, 37(6): 81–88 (in Chinese with English abstract).
- Yan, J. M., Zhang, Q. Y., 1979. Adsorption and Coagulation. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Yin, H., Zhou, J. P., Jiang, Y. D., et al., 2016. Physical and Structural Changes in Shale Associated with Supercritical CO₂ Exposure. *Fuel*, 184: 289–303. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.028>
- Zhang, X. W., Lu, Y. Y., Tang, J. R., et al., 2017. Experimental Study on Fracture Initiation and Propagation in Shale Using Supercritical Carbon Dioxide Fracturing. *Fuel*, 190: 370–378. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.120>
- Zhang, X. M., Shi, W. Z., Shu, Z. G., et al., 2015. Calculation Model of Shale Gas Content and Its Application in Fuling Area. *Earth Science*, 42(7): 1157–1168 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, L., Li, M., Zhou, Y. P., 2000. Measurement and Theoretical Analysis of the Adsorption of Supercritical Methane on Super Activated Carbon. *Science in China (Series B)*, 30(1): 49–56 (in Chinese).
- Zhou, L., Lü, C. Z., Wang, Y. L., et al., 1999. Physisorption of Gases on Porous Solids at Above-Critical Temperatures. *Progress in Chemistry*, 11(3): 221–226 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, S. W., Wang, H. Y., Xue, H. Q., et al., 2017. Discussion on the Supercritical Adsorption Mechanism of Shale Gas Based on One-Kondo Lattice Model. *Earth Science*, 42(8): 1421–1430 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, Y. S., Song, X. H., Guo, Y. T., et al., 2016. High-Pressure Adsorption Characteristics and Controlling Factors of CH₄ and CO₂ on Shales from Longmaxi Formation, Chongqing, Sichuan Basin. *Natural Gas Geoscience*, 27(10): 1942–1952 (in Chinese with English abstract).
- Zou, C. N., Dong, D. Z., Wang, Y. M., et al., 2015. Shale Gas in China: Characteristics, Challenges and Prospects (I). *Petroleum Exploration and Development*, 42(6): 689–701 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 郭冀隆, 李紫晶, 张阳阳, 等, 2015. 地质封存 CO₂—水—岩作用对页岩有机碳的萃取效应研究. *地质前缘*, 22(5): 239–246.
- 刘圣鑫, 钟建华, 马寅生, 等, 2015a. 柴东石炭系页岩微孔隙结构与页岩气等温吸附研究. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 39(1): 33–42.
- 刘圣鑫, 钟建华, 马寅生, 等, 2015b. 页岩中气体的超临界等温吸附研究. *煤田地质与勘探*, 43(3): 45–50.
- 肖洲, 邓虎, 侯伟, 等, 2011. 页岩气勘探开发的发展与新技术探讨. *钻采工艺*, 34(4): 18–20.
- 谢卫东, 王猛, 代旭光, 2018. 渝东南地区下志留统龙马溪组页岩吸附 CO₂ 特征及影响因素分析. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 37(6): 81–88.
- 严继民, 张启元, 1979. 吸附与凝聚. 北京: 科学出版社.
- 张晓明, 石万忠, 舒志国, 等, 2017. 涪陵地区页岩含气量计算模型及应用. *地球科学*, 42(7): 1157–1168.
- 周理, 李明, 周亚平, 2000. 超临界甲烷在高表面活性炭上的吸附测量及其理论分析. *中国科学(B辑)*, 30(1): 49–56.
- 周理, 吕昌忠, 王怡林, 等, 1999. 述评超临界温度气体在多孔固体上的物理吸附. *化学进展*, 11(3): 221–226.
- 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等, 2017. 基于 One-Kondo 格子模型的页岩气超临界吸附机理探讨. *地球科学*, 42(8): 1421–1430.
- 朱阳升, 宋学行, 郭印同, 等, 2016. 四川盆地龙马溪组页岩的 CH₄ 和 CO₂ 气体高压吸附特征及控制因素. *天然气地球科学*, 27(10): 1942–1952.
- 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等, 2015. 中国页岩气特征、挑战及前景(一). *石油勘探与开发*, 42(6): 689–701.