



成都理工大学
能源学院
60周年校庆文集

CHENGDU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
COLLEGE OF ENERGY
THE 60TH ANNIVERSARY

页岩吸附特征及机理

闫长辉 田园媛 邓虎成 陈青 李鹏 郑丽 著



科学出版社

页岩吸附特征及机理

闫长辉 田园媛 邓虎成 著
陈 青 李 鹏 郑 丽

科学出版社

北 京

内 容 简 介

页岩气是当今国内外非常规油气资源勘探开发中的热点,其特殊点之一为天然气存在吸附态。以吸附实验为基础的页岩比表面积、孔径分布研究是孔隙结构性研究的主要方法。本书从吸附的基本理论着手,结合页岩在成分、结构等方面的特殊性,探讨低温液氮环境下氮气在页岩中的吸附机理,并在经典吸附理论基础上,分别建立基于吸附过程的页岩等温吸附式及圆柱形孔隙模型下的页岩等温吸附式,奠定利用低温液氮环境下氮气吸附实验正确认识页岩孔隙结构的基础。

本书主要面向页岩勘探开发领域的研究者和石油相关院校的学生。

图书在版编目(CIP)数据

页岩吸附特征及机理 / 闫长辉等著. —北京: 科学出版社, 2016.7

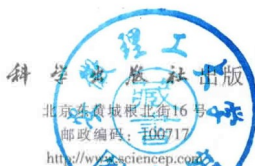
ISBN 978-7-03-049406-1

I. ①页… II. ①闫… III. ①页岩-吸附-研究 IV. ①P588.22

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 165554 号

责任编辑: 杨 岭 冯 铂 / 封面设计: 墨创文化

责任校对: 韩雨舟 / 责任印制: 余少力



成都锦瑞印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年8月第 一 版 开本: 787*1092 1/16

2016年8月第一次印刷 印张: 7.5

字数: 200千字

定价: 69.00元

前 言

页岩相关研究是目前国内非常规油气资源探索的热点,近年来,国内外均在高温甲烷等温吸附探究及应用中取得了长足的进展,而对低温液氮页岩等温吸附的探讨还局限于利用 BET 线性方程计算样品比表面积及 BJH 算法等计算孔径分布。而分析页岩的低温液氮吸附规律及性质,对正确认识页岩孔隙结构以及修正由于吸附剂吸附性质差异造成的页岩孔隙结构分析的误差具有重要意义。故本书主要针对低温液氮页岩等温吸附体系进行研究,建立两种不同的适用于描述低温液氮页岩等温吸附的吸附式。

作为页岩吸附研究的基础,本书概要介绍与吸附相关的基础概念及理论等,统计罗列 23 种现有的等温吸附式,并归纳为单一气体吸附、混合气体吸附和溶液吸附三个方面,详细介绍各吸附式的表达式、参数及理论沿革。在此基础上,筛选 Langmuir、BET 等 7 种以压力(相对压力)为自变量,吸附体积为因变量的等温吸附式,并将其应用于实测低温液氮页岩等温吸附数据中评价其应用效果(样品取自鄂尔多斯盆地延长组、平凉组、乌拉力克组及四川盆地牛蹄塘组、须家河组及陡山沱组)。鉴于各吸附式在页岩中的应用均具有较大的局限性,故针对页岩这种吸附剂的特殊性进行探讨,包括页岩矿物组成、储集空间特征及物性特征等,全面总结概括页岩与常规表面性质均匀的吸附剂的差别。

为建立适用于描述低温液氮页岩等温吸附的吸附式,首先需明确页岩中的吸附过程。因此笔者通过对比页岩等温吸附曲线与 BDDT 等温吸附曲线分类方案,初步判定低温液氮页岩等温吸附包括单层吸附、多层吸附及毛细凝聚过程。据此选用描述不同等温吸附过程的吸附式——Langmuir 吸附式、BET 吸附式及 Freundlich 吸附式建立包含页岩全部吸附过程的等温吸附式,同时选用圆柱形孔隙模型将氮气吸附体积分解为多层吸附体积与毛细凝聚体积进行计算,建立满足低温液氮环境页岩等温吸附机理的等温吸附式,并分别明确各式中参数的物理化学含义。为评价等温吸附式的应用效果,选用 106 个页岩样品进行低温液氮等温吸附实验,获取相对压力与吸附量数据,验证等温吸附式在低温液氮页岩等温吸附描述中的适用性。

除了直接将所建立的等温吸附式用于拟合实验数据以外,本书还详细介绍用所建立的等温吸附式对实验未测试压力点的吸附体积进行预测、依据等温吸附式参数与液氮分子相关性性质计算页岩样品比表面积、运用等温吸附式参数评价吸附体系吸附热及用等温吸附参数值计算评价吸附界面性质的方法,并对比分析两种等温吸附式的应用效果。

本书在编写过程中,得到了“油气藏地质与开发工程国家重点实验室(成都理工大学)”及周文、宋荣彩、鲁洪江、何勇明、张浩、孟祥豪、钟亚娟、万巍、房明、焦军伟、吴婷婷、陈艺策等人的支持与配合,在此表示感谢。同时,本书的编写参考了部分国内外报纸、杂志、图书及网站的文章,在此向原作者表示感谢!

由于我们水平有限，在编写过程中难免有遗漏和错误，我们诚挚地欢迎广大读者批评指正和提出宝贵意见，使本书日渐完善。

著 者 闫长辉

2016年3月

目 录

第 1 章 页岩中的吸附现象	1
1.1 吸附现象简介	1
1.1.1 基本概念	1
1.2.2 吸附作用力	2
1.2.3 物理吸附与化学吸附	3
1.2 页岩吸附研究进展	5
1.2.1 高温高压甲烷吸附研究	7
1.2.2 低温液氮吸附研究	13
第 2 章 等温吸附曲线及滞后环	24
2.1 等温吸附曲线及分类	24
2.1.1 BDDT 分类	24
2.1.2 de Boer 分类	25
2.1.3 IUPAC 分类	27
2.1.4 Gibbs 分类	28
2.2 滞后环成因分析	28
第 3 章 现有等温吸附式及其应用	32
3.1 单一气体吸附	32
3.2 混合气体吸附	42
3.3 溶液吸附	44
3.4 现有等温线吸附式应用	46
3.4.1 实验样品	47
3.4.2 等温吸附式应用效果评价	56
第 4 章 页岩吸附特殊性	60
4.1 页岩储层特征	60
4.1.1 组分特征	60
4.1.2 储集空间特征	61
4.1.3 物性特征	63
4.2 页岩气赋存状态	64
4.3 页岩中的吸附过程	66
第 5 章 基于过程的页岩等温吸附式研究	69
5.1 等温吸附式建立及其参数研究	69
5.1.1 等温吸附式建立	70
5.1.2 等温吸附式参数研究	71

5.2 页岩样品等温吸附方程	73
第6章 基于模型的页岩等温吸附式研究	75
6.1 页岩孔隙模型选择	75
6.1.1 吸附研究中常见孔隙模型	75
6.1.2 页岩孔隙模型建立	77
6.2 等温吸附式建立及其参数研究	79
6.2.1 等温吸附式建立	79
6.2.2 等温吸附式参数研究	82
6.3 页岩样品等温吸附方程	83
第7章 页岩等温吸附式应用效果评价	85
7.1 未测试压力点吸附量计算	85
7.2 页岩样品比表面积计算	88
7.2.1 基于过程的页岩等温吸附式参数计算比表面积	88
7.2.2 基于模型的页岩等温吸附式参数计算比表面积	90
7.3 吸附体系界面参数计算	92
7.3.1 吸附能相关参数计算	92
7.3.2 表面张力及润湿角计算	96
参考文献	99
附录	107
索引	114

第 1 章 页岩中的吸附现象

1.1 吸附现象简介

吸附现象在气体分离、废水处理及工业制造中应用广泛,而对于页岩气而言,吸附现象更是页岩储层研究区别于常规储层的重要标志。页岩中储集气体赋存状态包括游离态、吸附态及溶解态,其中吸附态为其主要赋存状态之一。同时吸附相关实验也是评价页岩孔隙结构的重要方法之一,因此,研究页岩中的吸附现象对于进一步认识和评价页岩气储层具有重要意义。

1.1.1 基本概念

在两相体系中,由于界面原子所受作用力的不均匀,导致其中某一相的浓度(或密度)在界面上发生改变的现象称为吸附。这种现象在固-气、固-液、液-气、液-液等界面中均可能发生^[1]。发生吸附时,被吸附物质称为吸附质,如页岩储层中的 CH_4 ,而发生吸附的物质称为吸附剂,如页岩岩石骨架及有机组分。

根据发生吸附时,吸附质在界面上的浓度(或密度)与其本相浓度(或密度)的相对大小可将吸附划分为正吸附和负吸附:当界面上吸附质浓度(或密度)高于本相时称为正吸附;当界面上吸附质浓度(或密度)低于本相时称为负吸附。通常来讲,正吸附现象较为常见,而负吸附现象多发生在溶液吸附中。而按照吸附发生的条件,可将吸附分为等温吸附、等压吸附及等容吸附。目前应用于页岩储层评价中的高温甲烷吸附及低温液氮吸附均为等温吸附。

由于温度、压力等条件的改变,已吸附的物质离开界面使吸附量逐渐减少的现象称为解吸。通常解吸过程伴随压力的降低和温度的升高而发生。当吸附量和解吸量在长时间内不发生变化时,称为吸附平衡。在相同实验条件下,吸附量与解吸量相等的吸附称为可逆吸附,否则称为不可逆吸附。

当吸附与解吸曲线间存在回线时,这种吸附等温线在某一压力范围内吸附曲线与解吸曲线分离的现象称为解吸滞后现象。吸附分支与解吸分支形成的闭合曲线称为滞后环。即在解吸过程中,欲使吸附质达到与吸附时同样的吸附量,需降至更低的平衡压力。在许多中孔材料的等温吸附实验中都存在解吸滞后现象,其成因将在第 2 章中详细论述。

1.2.2 吸附作用力

吸附现象是由于吸附质与吸附剂之间存在作用力，当吸附剂与吸附质的组合发生变化时，吸附作用力的类型也有所不同。常见的类型有范德瓦耳斯力、氢键、静电力和共价键。

1. 范德瓦耳斯力

范德瓦耳斯力是一种分子间作用力，主要影响物质的物理性质。相对于其他作用力而言，范德瓦耳斯力很弱，但其存在较为普遍。主要包含以下三种：取向力，分子的固有偶极同极相斥异极相吸产生的作用力，多存在于极性分子之间，偶极矩越大，取向力越大；诱导力，由固有偶极和诱导偶极相互吸引产生的作用力，多存在于极性分子与非极性分子之间及部分极性分子之间；色散力，由瞬时偶极之间的相互作用力而产生的作用力，分子量越大，色散力越大，在极性或非极性分子之间均可存在。

以范德瓦耳斯力为吸附作用力的吸附为物理吸附。

2. 氢键

氢原子中显正电的原子与另一原子中相对显负电的孤对电子间的相互作用称为氢键。氢键的作用力较范德瓦耳斯力强，因此以氢键为吸附作用力的吸附发生脱附的温度更高(100~150℃)。但由于氢键的键能通常小于 40kJ/mol，因此氢键也属于分子间作用力的一种。在页岩中也存在较多的氢键，如在高岭石八面体结构中，羟基中氢原子内的电子与储层流体中的非金属原子(如氟、氮、氧、氯等)内的孤对电子相互作用可形成氢键^[2]。氢键吸附模型如图 1-1 所示。

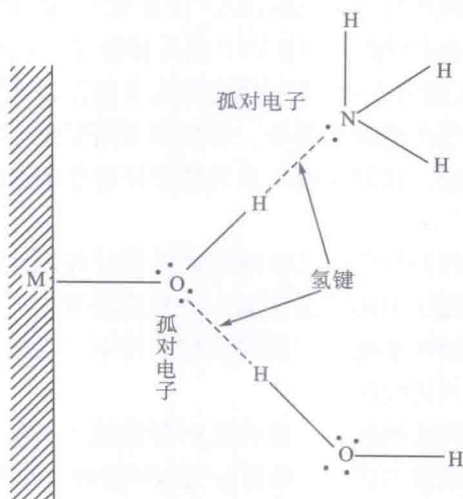


图 1-1 氢键吸附模型^[3]

3. 静电力

静止带电体之间的相互作用力称为静电力。每一对静止点电荷之间的相互作用力遵

循库仑定律，因此静电力又称为库仑力。静电力是一种分子间作用力且只存在于极性分子之间。在组成页岩的黏土矿物中存在较多的静电力，如蒙脱石中的铝原子被镁原子取代后，多余的电荷通过吸附阳离子来达到平衡，所形成的分子间作用力即为氢键。固体表面电位的形成如图 1-2 所示。

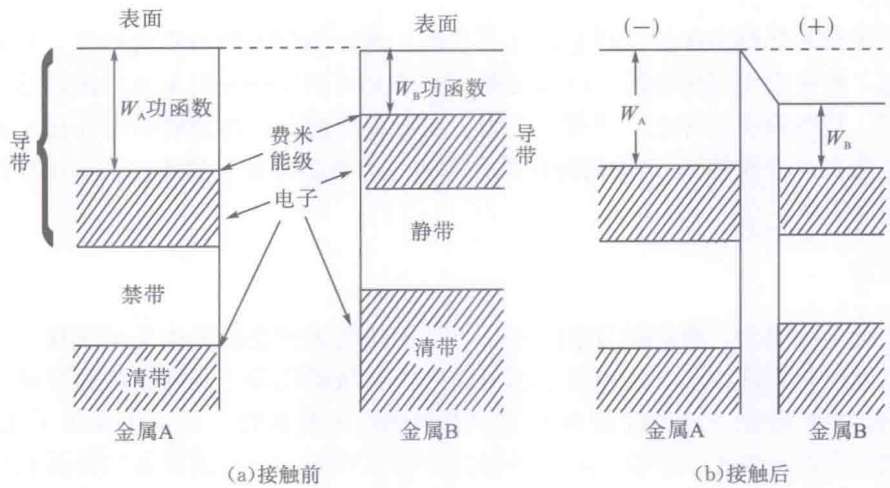


图 1-2 固体表面电位形成^[4]

4. 共价键

两个或多个原子通过共用外层电子，在理想情况下达到电子饱和的状态而组成比较稳定和坚固的化学结构叫作共价键。共价键是化学键的一种，其强度强于氢键。依据电子对偏离与否可分为极性键与非极性键，而按照成键类型可分为 σ 键、 π 键、 δ 键等。

1.2.3 物理吸附与化学吸附

根据吸附剂表面与吸附质分子间作用力的性质不同，吸附可分为物理吸附和化学吸附。

1. 物理吸附

物理吸附的作用力为分子间作用力，如范德瓦耳斯力。当吸附剂表面分子与吸附质分子间的引力大于吸附质内部分子间的引力时，吸附质分子就被吸附在吸附剂表面上而发生物理吸附。当温度升高时，由于分子热运动增强，吸附质分子动能增加，分子趋于逸散到吸附质中去发生解吸。相应地，当压力降低时，分子运动的平均自由程增加，吸附质分子易于离开吸附剂表面发生解吸。物理吸附均可发生这样的吸附—解吸可逆现象，因此物理吸附是一种可逆吸附。

此外，在发生物理吸附时，吸附剂表面分子和吸附质分子间不发生任何化学反应，这也是物理吸附区别于化学吸附的一项重要标志。由于不需要活化能，物理吸附的吸附速度通常较快，但在少数情况下物理吸附的速度也会很慢，如当吸附剂孔径很小时，受

吸附空间限制, 吸附质分子在孔隙中的扩散较慢, 此时的物理吸附速度也很慢。

物理吸附的吸附热较低, 数值上接近液化热(约 40kJ/mol), 只要温度条件接近沸点吸附就可能发生, 故吸附温度低(通常低于临界温度)^[5]。但并不代表高温下不发生物理吸附, 如在 136°C 时, 二甲醚在氧化铝上仍可发生多层吸附(二甲醚沸点 -23.7°C , 临界温度 127°C)^[6]。

由于范德瓦耳斯力在分子间是普遍存在的, 因此物理吸附没有选择性, 只要发生的条件合适, 均可发生物理吸附, 且被吸附的分子又可以继续吸附未被吸附的分子, 发生多层吸附, 且吸附现象可逆, 可完全解吸。需要说明的是, 物理吸附在孔径小的材料中吸附时也会有“选择性”, 这种选择性是孔隙大小与吸附质分子的相对大小决定的, 与吸附作用力无关^[6]。

2. 化学吸附

发生化学吸附时, 吸附质与吸附剂分子在固体吸附剂表面发生化学反应, 吸附剂和吸附质之间以化学键结合, 这种吸附剂表面分子与吸附质分子间发生的化学键变化使化学吸附的选择性较强。这也使得由于化学吸附速度通常较慢, 且由于发生了化学变化, 解吸出的物质性质发生了改变, 故其吸附过程是不可逆的。根据是否需要活化能可将化学吸附分为活化吸附与非活化吸附: 活化吸附需要一定的活化能且吸附速率较慢, 而非活化吸附不需要活化能且进行速率较快^[5,6]。

由于化学吸附中会形成化学键, 因此化学吸附具有一定的选择性。吸附剂分子与吸附质分子之间的化学键作用强烈, 在吸附剂表面主要形成单分子层吸附, 通常用 Langmuir 等温吸附式即可描述。但并不是发生单层吸附的一定是化学吸附, 如许多气体在活性炭上的单层吸附也属于物理吸附。

化学吸附类似于化学反应, 其吸附热高, 接近反应热($80\sim 400\text{kJ/mol}$), 由于需要活化能, 吸附温度通常也较高(远高于沸点), 但对于不需要活化能的化学吸附, 吸附温度会有所差异。

总体来讲, 物理吸附和化学吸附在吸附热、吸附速度、吸附选择性、吸附层数、发生吸附的温度和解吸状态等方面有明显差异(见表 1-1)。

表 1-1 物理吸附与化学吸附的比较^[5]

理化指标	物理吸附	化学吸附
作用力	范德瓦耳斯力	化学键力
吸附热	接近于液化热	接近化学反应热
选择性	无选择性, 非表面专一性	有选择性, 表面专一性
可逆性	可逆	不可逆
吸附层	多层吸附	单分子层吸附
吸附速度	快, 活化能小	慢, 活化能大
吸附温度	低于吸附质临界温度	远高于吸附质沸点
用途	测比表面积和孔径分布	进行催化反应

1.2 页岩吸附研究进展

页岩气是一种典型的非常规天然气资源,近年来已成为全球油气资源勘探开发的一大热门。世界页岩气资源非常丰富,主要分布在北美、中亚和中国。全球第一口页岩气井在1821年钻成于美国东部的阿巴拉契亚盆地的泥盆系,20世纪70年代以后投入商业性开发,至今已有多年的发展历史。美国是全球实现页岩气商业性勘探开发最早的国家,在阿巴拉契亚、密歇根等多个盆地内成功地实现了页岩气商业性开采,2007年美国页岩气生产井多达41 700多口,页岩气年产量接近 $500 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[7](图1-3)。2005年以来,加拿大在其西部地区进行大规模页岩气资源潜力评价及开发先导性试验,2007年其页岩气产量约 $10 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。中国对页岩气的研究始于2005年,页岩气的勘探开发现处于探索阶段^[8]。

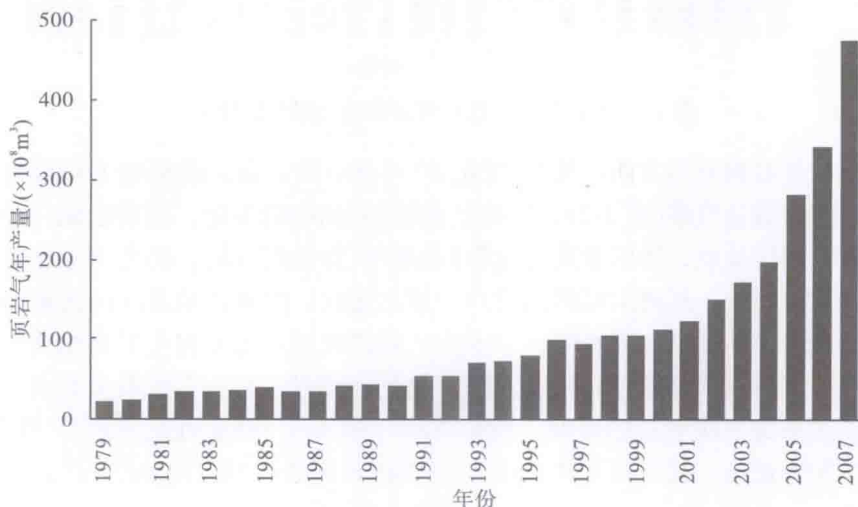


图1-3 美国页岩气产量统计^[7]

作为全球页岩气勘探开发最早的国家,美国页岩气勘探开发主要集中在阿巴拉契亚盆地、密歇根盆地、伊利诺伊盆地、沃兹堡盆地。其中以沃兹堡盆地的巴尼特页岩区最为显著。巴尼特页岩区于1982年见产,每天产气量为 $0.47 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[9]。其页岩的年产气量使得东纽瓦克气田成为得克萨斯州最大的气田。据2007年统计数据 displays,巴尼特页岩区东纽瓦克气田的年产气量在美国排第二位。从1993年1月到2006年1月,巴尼特页岩区东纽瓦克气田的累计产气量约为 $509.70 \times 10^8 \text{ m}^3$;2005年,产气量达到 $135.92 \times 10^8 \text{ m}^3$ 左右。预测东纽瓦克气田的探明天然气储量为 $707.91 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[10]。

从生产井数来看,图1-4显示巴尼特页岩区1982~2006年生产井数的变化。在气田开发的前10年,只有99口气井完井。在随后的5年内,又增加了275口井。1997年后,由于水力压裂技术的成功,天然气可采储量增加3倍。随后的9年内共有5829口气井完井。至2006年7月,气田累计产气 $651.28 \times 10^8 \text{ m}^3$,平均日产量为 $0.57 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[11]。表明

美国页岩气的勘探开发在其油气资源探索中已占据举足轻重的地位。

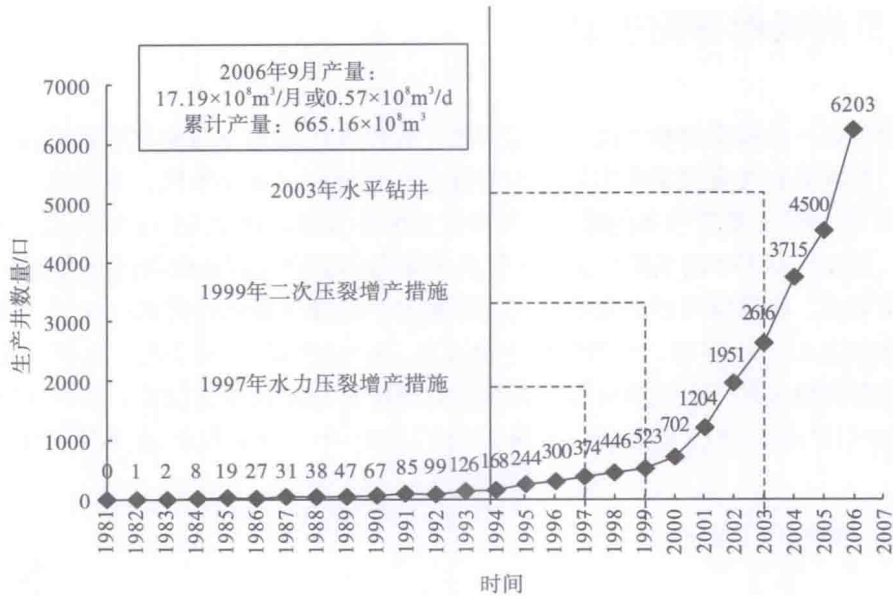


图 1-4 巴尼特页岩区产气井数随时间变化曲线^[11]

国内页岩气勘探开发方面，从 20 世纪 60 年代开始，我国陆续在不同盆地中发现了工业性泥页岩裂缝油气藏(表 1-2)，目前已在西部(如吐哈盆地、酒西盆地、柴达木盆地等)、中部(如四川盆地、鄂尔多斯盆地等)及东部(如松辽盆地、渤海湾盆地(沾化凹陷、车镇凹陷、东淄凹陷、辽河东部凹陷等))、苏北盆地、南襄盆地及江汉盆地等发现并开发了泥页岩裂缝中的石油和天然气^[12]。其中，四川盆地是南方古生界海相页岩中气显示最多的地区，以下寒武统筇竹寺组和下志留统龙马溪组两套页岩层最为有利。下寒武统筇竹寺组页岩形成于深水陆棚相带，埋深 1000~6000m，厚度可达 955m，气显示丰富，集中分布于川南地区，其中威 5 井 1966 年已获得页岩气 $2.46 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[13]。

表 1-2 我国已发现的页岩油气藏统计表^[13]

盆地	地区	发现层位	岩性	类型	发现情况
四川	威远	下寒武统九嫺洞组	暗色泥页岩	气	普遍见气测异常、气侵、井涌、井喷；威 5 井 2795~2798m 获气 $2.46 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ；威 18 井井涌、井喷
	九奎山阳高寺	下志留统龙马溪组	深灰—灰黑色泥页岩	气	普遍见气测异常、气侵、井涌、井喷；阳 63 井于 3505~3518m 井喷，喷高达 25m，初获气 $3500 \text{ m}^3/\text{d}$ ；隆 32 井获气 $1948 \text{ m}^3/\text{d}$
	孝泉构造	中侏罗统沙溪庙/遂宁组	棕红色砂质泥岩	气	见井涌、井喷；110 井于 1850~1855m 获气 $1.4 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$
松辽	古龙凹陷	下白垩统青山口组和嫩江组	黑色页岩	油	最早在大安构造大 4 井获油 2.66t/d；50 余口井见油气显示，7 口井产少量油气，5 口井工业油气流

续表

盆地	地区	发现层位	岩性	类型	发现情况
渤海湾	济阳拗陷	沙一、三、四段	深色泥页岩	油	出油点多, 320 余口见显示, 120 余口见油层或含油水层, 30 余口获油气流, 最高产量 93t/d
	辽河拗陷	沙三、四段	深色泥页岩	油	兴隆台兴 8 井见显示, 沈 224 井低产工业油气流
	临清拗陷 东濮凹陷	沙三段	深色泥页岩	油	文古 2 井于 3110~3126m 见油斑, 有井涌, 气测异常; 文古 300 井、文古 403 井均见气测和后效显示; 老井复查文 6、文 18、文 201 井也见油斑、油浸等显示
南襄	南阳拗陷	古近系核桃园组	深灰色泥岩	油	红 10 井裂缝见油浸斑块, 红 12 井裂缝中充满原油; 魏 9 井见油流; 另 4 口井见不同程度油气显示
柴达木	茫崖	中新统至上新统	暗色泥岩	油	狮子沟油田、油泉子油田

纵观国内外的页岩气勘探开发, 页岩气研究价值已经凸显。因此, 关于页岩储层性质、流体性质等的相关研究也迫切需要推进。

页岩吸附相关的实验研究主要包含两大类: 一类为针对页岩吸附能力评价的高温高压甲烷等温吸附实验研究; 另一类为针对页岩孔隙结构特征评价的低温液氮页岩等温吸附实验研究。围绕两类实验体系进行的与页岩吸附相关研究近年来在国内外都有较大进展。

1.2.1 高温高压甲烷吸附研究

1. 页岩吸附气量计算

以高压等温吸附实验为基础的页岩吸附气量计算分析中, 采用甲烷作为吸附质, 等温条件下得到压力与吸附气量的对应数据作等温吸附曲线。如图 1-5, 以极限压力条件时的吸附体积为兰氏体积 V_L , 以 $1/2$ 兰氏体积对应的压力为兰氏压力 P_L , 根据等温吸附式(1-1)计算吸附气体积, 估算储层中吸附气量进而计算储量^[14]。

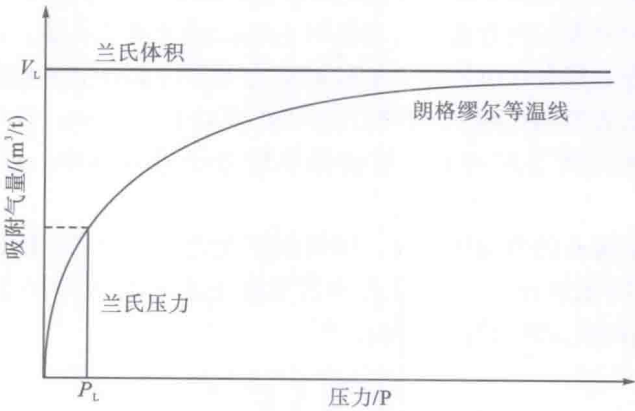


图 1-5 页岩储层吸附气量计算模型^[14]

$$G_s = \frac{V_L P}{P + P_L} \quad (1-1)$$

式中:

G_s 为页岩中的吸附气量, m^3/t ;

P 为压力, MPa 。

2. 甲烷吸附影响因素研究

页岩中的吸附气量研究以高温高压甲烷吸附实验为基础, 国内外学者围绕页岩吸附能力影响因素进行了大量研究。

1) 黏土矿物

页岩中含有大量的黏土矿物, 黏土矿物天然气吸附能力取决于其内部结构、晶层之间孔隙的大小, 以及岩石集合体的孔隙率和比表面积^[15]。由于大多数黏土矿物具有明显的层状结构, 从而增加了页岩中的吸附位数量, 同时页岩气中存在许多极小的矿物颗粒, 从而能形成很小的流动通道, 这些通道因其具有巨大的比表面积而能吸附气体^[16]。因此页岩中黏土矿物的含量是影响页岩吸附的重要因素^[17]。但由于不同黏土矿物结晶结构及其所含结构水含量的差异会影响矿物片层之间的层间孔隙特征, 而且其颗粒及矿物聚合体之间粒间孔隙的形态和大小也存在较大的差异, 因此不同黏土矿物的比表面积和气体吸附性能存在明显差别^[18]。

页岩中常见的矿物类型包括伊利石、蒙脱石、高岭石、绿泥石及伊蒙混层。不同矿物均在一定程度上影响了页岩的甲烷吸附能力。蒙脱石除了晶层薄片之间存在宽达 1nm 的狭缝状孔隙外, 晶体内还存在由定向的薄片叠层之间的中断产生的 4nm 左右的孔隙^[19], 微孔比例较高。故极大地增加了比表面积, 为甲烷吸附提供了更多的吸附位; 伊蒙混层中黏土矿物中的突起形成孔径约 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 的大孔和超大孔, 而片状矿物层间存在大量 $10\sim 50\text{nm}$ 的孔隙, 使页岩比表面积显著提高; 高岭石结晶程度较差, 具有颗粒支撑结构, 其颗粒多为六边形, 板面叠置或书状排列的颗粒之间的缝隙宽约 $20\sim 100\text{nm}$, 虽比蒙脱石及伊利石中的孔隙大, 但其表面化学性质活泼, 亦可增加页岩对甲烷分子的结合能力; 绿泥石结晶演化程度高, 颗粒粗大, 呈片状平行紧密排列, 颗粒之间分布 $2\sim 5\mu\text{m}$ 的大孔, 部分片状颗粒间存在少量宽度约 400nm 的狭缝状孔隙, 虽相对其他矿物而言比表面积较小, 但其基本对甲烷分子的吸附能力大于对水分子的吸附能力, 因此也在一定程度上增加了页岩中的吸附位; 伊利石层间距多大于 0.45nm , 而甲烷分子直径仅为 0.414nm , 因此伊利石的层间间隔足够使得甲烷分子进入其中, 故可增加甲烷的吸附量^[20]。

但比较而言, 蒙脱石的表面积最大, 伊蒙混层次之, 高岭石表面积则大大降低, 绿泥石和伊利石的表面积较小^[21]。故页岩中常见黏土矿物对吸附的影响程度为: 蒙脱石 >> 伊蒙混层 > 高岭石 > 绿泥石 > 伊利石^[18]。

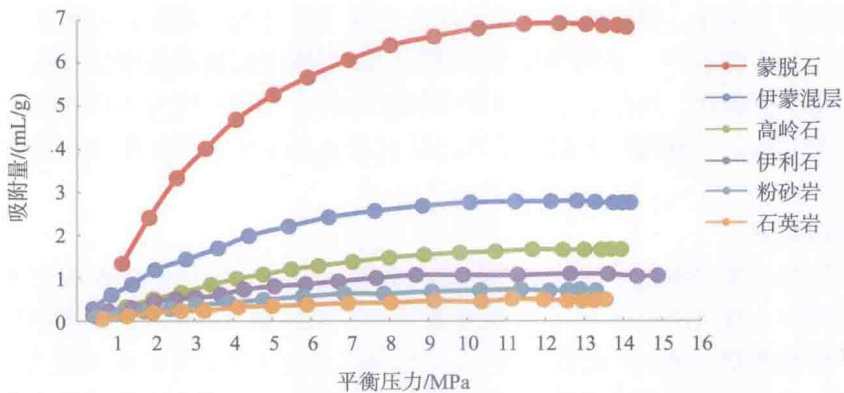


图 1-6 泥页岩主要黏土矿物组分甲烷吸附曲线^[18]

2) 总有机碳含量

贫有机质页岩吸附能力主要受黏土矿物含量影响，而富有机质页岩吸附能力主要与 TOC 值相关。

通过对比干岩样及含有有机质岩样的吸附能力发现，含有有机质岩样的吸附能力明显优于干岩样，因此页岩中的有机质对甲烷吸附的影响不可忽略。研究发现，页岩有机质中微孔广泛发育，微孔的存在增大了页岩的比表面积，使页岩孔隙中可发生吸附的吸附位增多，因此富有机质页岩中有机质的含量与甲烷吸附量成正比^[15,22]。但有机质含量高的页岩，甲烷吸附能力不一定好，这与页岩中有机组分的性质有关。如加拿大西部沉积盆地中侏罗系页岩，虽岩石中有机质含量较高，但有机质多为基质沥青质，CO₂ 吸附实验反映样品中微孔含量不高，因此页岩的甲烷吸附能力相对较弱。而吸附能力较好的页岩中有机组分多由颗粒状的煤素质碎片组成，孔隙结构较好，微孔含量高，因此吸附能力较好^[15]。

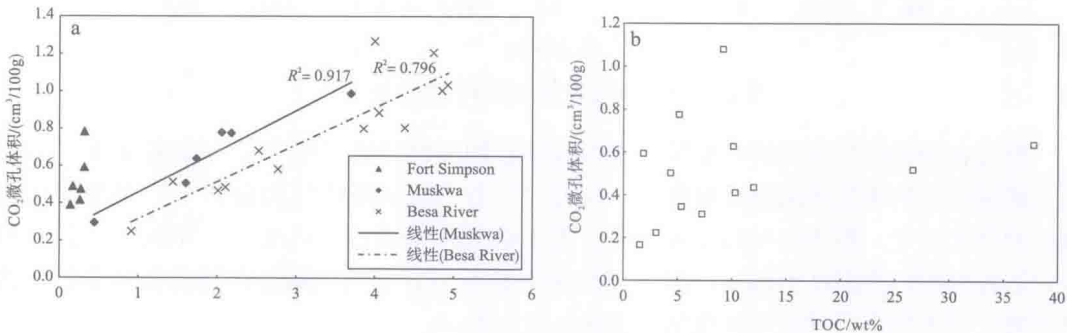


图 1-7 TOC 含量与微孔体积关系图^[15]

3) 有机质成熟度

成熟度较高的页岩中，成岩作用使页岩中有机组分发生结构变形产生大量的微孔^[23]，同时减小了页岩有机质孔隙的非均质性^[24]，增大了页岩比表面积，有利于气体吸附。而热成熟度低的页岩有机质中微孔含量较低，故甲烷吸附能力相对较弱。

但在评价有机质成熟度与页岩吸附能力关系时，也有采用其他物理量作为评价指标的方法。如在美国页岩气吸附性能相关研究中，有学者指出有机质成熟度与页岩的最大

吸附量之间关系不明显,但成熟度与兰氏压力之间呈明显的负相关,有机质成熟度越高的页岩,兰氏压力越小^[15]。表明甲烷分子在有机质成熟度较高页岩中发生吸附时,低压区甲烷吸附量上升较快,这是由于有机质成熟度高的页岩对甲烷分子的亲和力较大,在达到吸附平衡之前,已吸附的甲烷分子不易从页岩表面脱出,因此低压区吸附量大,兰氏压力较小^[25]。

4) 干酪根类型

干酪根类型与页岩高温甲烷吸附之间的关系较为复杂。由于干酪根类型由Ⅰ型到Ⅲ型的变化过程中,有机质中的 H/C 含量逐渐减少,则依据 TOC 含量将实测甲烷吸附量校正后,干酪根类型与最大甲烷吸附量(以兰氏体积计量)之间的关系表现为:Ⅲ型>Ⅱ型>Ⅰ型^[25]。由于不同类型干酪根中有机质结构的差异,在富有机质页岩中甲烷最大吸附量还表现出了与干酪根中芳香烃含量有良好的正相关性。

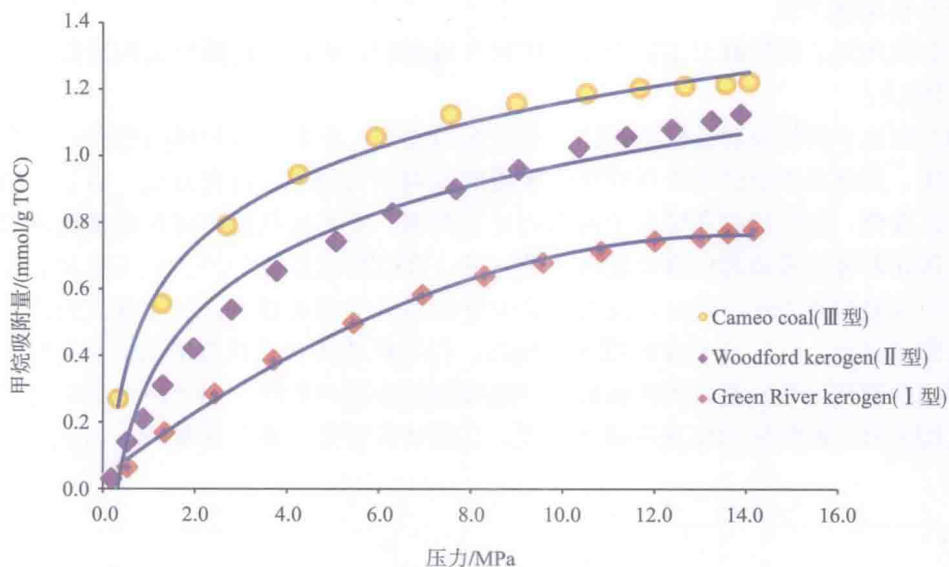


图 1-8 不同类型有机质的甲烷吸附能力^[25]

然而在美国巴尼特页岩有机质与甲烷吸附量相关性的研究中^[26],干酪根类型为Ⅱ型的未成熟页岩的甲烷吸附量反而最高,这可能与其中煤素质的结构有关^[27]:镜质组中以微孔和介孔为主,惰质组中以介孔为主,其余煤素质中多以大孔为主。不同尺寸的孔隙决定了有机质的吸附能力差异,因此干酪根类型与页岩甲烷吸附量之间的关系受控于多种因素,在不同页岩样品中体现出的规律也有所差异。

3. 变温吸附研究

根据页岩吸附的热量传递特征,页岩等温吸附是放热过程,而解吸是吸热过程,温度升高页岩吸附体系吸收热量,气体易于解吸,因此页岩吸附量会随着温度的升高而逐渐减少。而在实际地层中存在地温梯度,页岩储层温度会随着地层埋深的增加发生变化,因此储层中的吸附气含量也会受影响。只有明确页岩吸附气量与温度之间的关系才能准确有效地运用高温甲烷吸附实验评价页岩储层的吸附能力^[17]。页岩甲烷吸附实验也证实