

# 页岩干燥温度对甲烷吸附的影响

曹涛涛<sup>1,2</sup>, 王思波<sup>1</sup>, 宋叙<sup>1</sup>, 宋之光<sup>1</sup>

(1.中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2.中国科学院大学 研究生院, 北京 100039)

**摘要** 同一样品在不同干燥温度处理后的对比实验显示,在110℃干燥条件下页岩的失水率高于60℃的失水率;而110℃干燥的页岩样品甲烷吸附量也显著高于60℃干燥条件下的甲烷吸附量。可见,干燥温度显然是影响页岩甲烷吸附的一个重要因素。尽管页岩的甲烷吸附量受干燥温度的影响,但同一个样品的甲烷吸附曲线形态基本相似,显示干燥温度主要影响到页岩吸附量,但并不影响页岩吸附机理,这表明,较高干燥温度下由于水分的驱除增加了页岩吸附的孔隙。

**关键词** 页岩气;干燥温度;甲烷吸附容量;失水率

文章编号:1001-3873(2014)03-0315-04

中图分类号:TE122.2;TE125

文献标识码:A

## The Influence of Drying Temperature on Methane Adsorption Capacity of Shales

CAO Taotao<sup>1,2</sup>, WANG Sibo<sup>1</sup>, SONG Xu<sup>1</sup>, SONG Zhiguang<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 2.Graduate School, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The contrast experiment for the same shale sample after different drying temperature processing shows that the water loss rate of shale sample at 110 °C drying temperature is higher than that at 60 °C, and the methane adsorption capacity at 110 °C is also much higher than that at 60 °C. As a result, the drying temperature is obviously a very important factor influencing the shale methane adsorption capacity. Even so, the study indicates that the drying temperature mainly affects the shale adsorption capacity, but does not influence the mechanism of shale adsorption for the same shale sample, which suggests that higher drying temperature can remove the moisture in shale away and increase the porosity adsorpted in shale.

**Key Words:** shale gas; drying temperature; methane adsorption capacity; water loss rate

吸附气是页岩气的重要赋存形式,可占页岩气含量的20%~85%<sup>[1-4]</sup>。准确地测量页岩吸附气量是页岩含气性评价的重要研究内容。在等温吸附实验中,影响页岩吸附量的条件包括样品粒度、湿度、吸附温度和压力等。[文献5]认为,同一分析样品的粒度不同,其甲烷吸附量也有很大的差异;页岩粒度越小,其比表面积越大,就越能增加甲烷的吸附量。温度和压力是影响甲烷吸附的重要因素,甲烷吸附是一个放热的过程,吸附量随着温度的增加而减少<sup>[6-7]</sup>,但随着压力增加而增加。水分也是页岩气吸附量的一个重要影响因素,煤的吸附实验表明,随着水分的增加,煤的吸附量会降低,当吸附量达到最大减少量时,水分的增加不会影响煤的吸附量<sup>[8-9]</sup>;文献[10]和文献[11]对页岩干燥样品和平衡水样品进行等温吸附实验时,发现页岩样品在水平衡条件下,甲烷吸附量明显减少,甚至会减少40%以上,这与水分占据页岩中的气体微孔吸附位置或微孔喉道,阻止气体分子

进入微孔空间有关。

在实验条件下,不同的干燥温度使页岩的失水效果不同。而不同学者设定的关于页岩吸附实验样品的干燥温度也不尽相同。如Ross和Krooss等在做页岩甲烷吸附实验时是采用110℃对样品进行干燥<sup>[12-13]</sup>,Zhang等是用200℃进行干燥<sup>[14]</sup>,而Schettler则采用56℃进行干燥<sup>[15]</sup>。显然,通过对比不同干燥温度条件下页岩的吸附容量变化,选定较为适合的干燥温度,对于准确测定页岩吸附量有重要意义。本文通过四川盆地3个志留系和3个二叠系页岩样品,分别在60℃和110℃两个温度下进行干燥,进而做页岩吸附对比实验,以便确定适宜的干燥温度下页岩吸附量的大小。

## 1 样品与实验

样品均采自四川盆地野外露头剖面,首先将页岩样品在实验室粉碎至0.15 μm以下,在110℃条件下

收稿日期:2013-11-25

修订日期:2014-03-11

基金项目:国家973项目(2012CB214704) 国家科技重大专项(2011ZX05008-002-20)

作者简介:曹涛涛(1987-),男,河南商丘人,博士研究生,地球化学。(Tel)13416164063(E-mail)caotaotao@gig.ac.cn.

真空干燥 24 h 后,进行原岩矿物成分和热解色谱分析,再置于真空干燥箱中,分别以 60℃和 110℃真空干燥 24 h 之后,进行甲烷吸附分析实验。

页岩热解色谱分析所用仪器为法国 Vinci Technologies 公司生产的 Rock-Eval 6 Standard 型热解仪。所获取的数据参数包括氢指数( $I_H$ )、氧指数( $I_O$ )和最高裂解温度( $T_{max}$ )等。

原岩粉末样品矿物成分 X 衍射半定量分析所用仪器为德国公司生产的 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪。测试条件为: X 射线光源,铜靶( $Cu K\alpha$ ),波长为 0.154 nm,加速电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描速率为  $1^\circ(2\theta)/min$ 。

页岩样品甲烷吸附分析测试在美国 Sataram 公司生产的 PCTProE&E 型高压气体等温吸附仪上进行。实验气体为高纯甲烷(99.99%),实验压力为 0~110

MPa,压力增加幅度为 1.5 MPa,机箱温度为 28.8℃,样品池温度为 60℃,样品池温度变化幅度为  $\pm 0.1^\circ C$ ,实验室温度为 26℃左右。

## 2 实验结果

页岩热解分析数据列于表 1。四川盆地 3 个志留系页岩有机碳含量分别为 3.59%、2.69%和 4.59%。氢指数和氧指数都极低,接近于 0,最高裂解温度为 607℃,说明志留系页岩处于高-过成熟阶段,残余生烃量( $S_2$ )为零,已经没有生气潜力。二叠系大隆组页岩热解参数与志留系有很大的不同,其有机碳含量分别为 2.67%、7.28%和 4.87%,具有较高的氢指数和较低的氧指数,最高裂解温度为 434~439℃,页岩处于生油窗范围内,残余生烃量达 7.98~25.6 mg/g,仍有一定的油气生成潜力。

表 1 页岩样品热解分析参数和有机碳含量

样品号	层位	产地	有机碳含量 (%)	最高裂解温度 (°C)	氢指数 (mg/g)	氧指数 (mg/g)	游离烃量 (mg/g)	残余生烃量 (mg/g)
QT-2	下志留统	四川南江桥亭	3.59	606	2	6	0.04	0.08
QT-4	下志留统	四川南江桥亭	2.69	607	1	4	0.19	0.04
NSH-6	下志留统	四川通江诺水河	4.59	602	1	20	0.01	0.03
CJG-4	上二叠统	四川广元长江沟	2.67	439	272	8	0.44	7.98
CJG-7	上二叠统	四川广元长江沟	7.28	439	323	3	1.21	25.6
CJG-9	上二叠统	四川广元长江沟	4.87	434	269	5	0.57	15.9

四川盆地志留系页岩矿物成分与二叠系页岩的矿物成分有很大的差异(表 2)。志留系页岩矿物成分主要是石英、伊利石和长石,页岩呈现高-过成熟而表现出缺失蒙脱石的特征,含少量方解石,其中 QT-4 含

较高的绿泥石含量,黏土矿物总含量 35.1%~47.9%。二叠系页岩以石英和方解石为主,含少量黄铁矿、长石等,黏土矿物以普遍含有蒙脱石为特征,个别见较高含量的伊利石,黏土矿物总量远低于志留系页岩。

表 2 页岩样品全岩矿物成分 X 衍射(半)含量分析

样品号	石英	蒙脱石	伊利石	长石	方解石	黄铁矿	其他矿物成分	黏土矿物总量
QT-2	58.2	0	35.4	6.4	0	0	0	35.4
QT-4	40.7	0	32.3	9.1	2.3	0	绿泥石 15.6	47.9
NSH-6	58.4	0	35.1	6.5	0	0	0	35.1
CJG-4	55.7	6.0	0	2.2	36.1	0	0	6.0
CJG-7	44.2	4.8	17.0	2.8	29.6	1.6	0	21.8
CJG-9	68.1	6.6	0	0	17.7	2.8	白云石 4.4, 钾盐 0.5	6.6

表 3 列出了页岩样品在 60℃和 110℃干燥温度下水分散失情况,可以看出,同一页岩样品在 110℃干燥温度下失水率明显高于在 60℃下的失水率,反映出干燥温度对页岩中水分的影响作用。同时,经相同的干燥温度处理后,志留系页岩的失水率明显高于二叠系页岩的失水率,这主要与志留系页岩较高的黏土矿物含量有关。

表 3 还列出了页岩样品在 60℃和 110℃真空干燥温度下的甲烷吸附量。总体表现为在相同的干燥温

度下,同一样品在 110℃干燥温度下页岩甲烷吸附量

表 3 不同干燥温度下页岩失水率及甲烷吸附量

样品号	不同温度下页岩失水率(%)		不同温度下甲烷吸附量(mL/g)	
	60℃	110℃	60℃	110℃
QT-2	0.87	1.21	2.07	2.39
QT-4	0.56	0.94	1.78	2.05
NSH-6	0.95	1.43	2.43	2.85
CJG-4	0.27	0.92	1.21	1.48
CJG-7	0.38	0.68	1.84	2.11
CJG-9	0.27	0.48	2.04	2.24

明显高于60℃干燥温度下的甲烷吸附量。

### 3 结果讨论

#### 3.1 干燥温度对页岩失水率的影响

页岩中的水分主要赋存在层状硅酸盐黏土矿物中,也有人认为水分可以存在于有机质纳米级孔隙中,通过占据页岩微孔位置来影响气体吸附,或者占据孔隙喉道阻止气体进入微孔中来影响页岩气体吸附量<sup>[10-11]</sup>。通过实验对比分析了页岩在不同干燥温度条件下页岩的失水率情况,可以看出,在60℃真空干燥情况下页岩的失水率明显低于在110℃下页岩的失水率,相同干燥温度条件下志留系页岩的失水率要明显高于二叠系页岩的失水率,这可能与页岩中不同组分对水分的影响作用有关。二叠系页岩有机碳含量明显高于志留系页岩,但是二叠系页岩在相同温度下的失水率却低于志留系,失水率与有机碳含量没有比例关系,说明有机质不是页岩中水分赋存的主体。志留系页岩失水率较二叠系样品失水率高,可能与志留系页岩具有较高的黏土矿物有关,反映出黏土矿物是页岩中水分赋存的主体,干燥温度可以通过影响页岩黏土矿物中水分的含量来影响页岩甲烷吸附量。同一页岩样品在110℃干燥温度下的失水率明显要高于60℃的失水率,反应出干燥温度对于页岩中水分含量的影响。一般认为在较低的干燥温度下只能部分除去页岩黏土矿物中存在的水,而黏土矿物内部存在的(晶间)吸附水及其水化离子会与黏土矿物结合而不会丢失<sup>[15]</sup>。110℃真空干燥会使页岩中所含的游离水和吸附水丢失,可以作为干燥样品标样来研究水分对甲烷吸附的影响作用,目前文献中也主要多采用110℃干燥温度用来研究页岩组分单元对甲烷吸附的影响作用<sup>[11-12]</sup>。而200℃干燥温度不仅会使页岩中的水分丢失,还会影响页岩的黏土矿物结构和组成的变化,如使蒙脱石伊利石化,因此很少使用。因此,实验分析时,干燥温度的选择既要考虑样品间的比较(一致性),也要考虑到实际的地质情况,即实际样品可能经历的地质温度因素以及页岩本身所具有的含水性(地质适应性)。综合来看,应根据样品的热成熟度选择60℃至110℃的干燥温度进行分析实验。

#### 3.2 干燥温度及水分对页岩吸附量的影响

图1和图2分别是志留系和二叠系的页岩在两个干燥温度处理后的甲烷吸附曲线,显示了两组页岩样品在不同的干燥温度下甲烷的吸附量有显著的差异。具体表现为110℃真空干燥下页岩的甲烷吸附量明显高于60℃真空干燥温度下的甲烷吸附量;同时,不同页岩样品在60℃和110℃真空干燥下失水率不

同,对应的甲烷吸附量也有较大的差异。志留系页岩样品失水率从60℃到110℃分别增加了39%、67%和51%,甲烷吸附量分别增加了15.5%、19.1%和17.3%。

从60℃干燥温度到110℃干燥温度处理情况下,二叠系3个页岩样品失水率分别增加了241%、78.9%和77.7%,甲烷吸附量分别增加了22.3%、14.6%和9.8%。甲烷吸附量的增加与失水率增加的百分比相差非常悬殊,且甲烷吸附量的增加与失水率的增加没有呈现出明显的比例规律。这表明页岩中存在的水分对页岩的吸附能力有一定的影响,但影响的程度不同,可能与不同样品间水分赋存状态存在差异有关。

两组页岩在不同干燥温度下失水率及对应的甲烷吸附量的差异也表明,含较高黏土矿物的志留系页岩失水率高,对应的甲烷吸附量增加较高;二叠系页岩黏土矿物含量低,失水效果差,对应的甲烷吸附量增加较低,反映了水分对页岩甲烷吸附量的影响作用。

目前关于水分对页岩甲烷吸附的影响作用还没有专门的报道。水分是影响页岩甲烷吸附的重要因素,水平衡条件下页岩的甲烷吸附量较干燥样品可能会降低40%,水分主要是通过占据页岩中亲水性黏土矿物如伊利石、蒙脱石的比表面积或者有机质中的微孔来减少甲烷分子的吸附空间或者堵塞页岩的微孔喉道,从而降低页岩的甲烷吸附量<sup>[10-11]</sup>。也有人认为水分可能主要存在于页岩有机质亲水基微孔中,在高温条件下赋存于有机质中的水分会失去,能够显著增加页岩的吸附量<sup>[10-11]</sup>。110℃真空干燥温度下,页岩中的吸附水和游离水基本除去,增加的孔隙能够为气体提供储集空间,页岩的甲烷吸附量高于在60℃真空干燥下的甲烷吸附量。

#### 3.3 干燥温度对页岩等温吸附曲线形态的影响

从图1和图2可以看出,志留系页岩吸附曲线和二叠系页岩吸附曲线有一定的差异,相比较而言,志留系页岩样品的甲烷吸附曲线较陡,这可能与志留系页岩中黏土矿物含量较高有关,在较高的压力下,黏

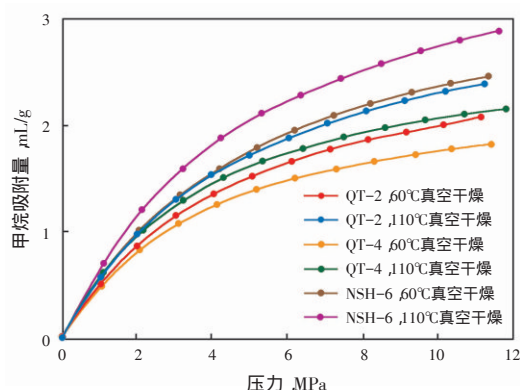


图1 志留系页岩在60℃和110℃真空干燥下甲烷吸附曲线

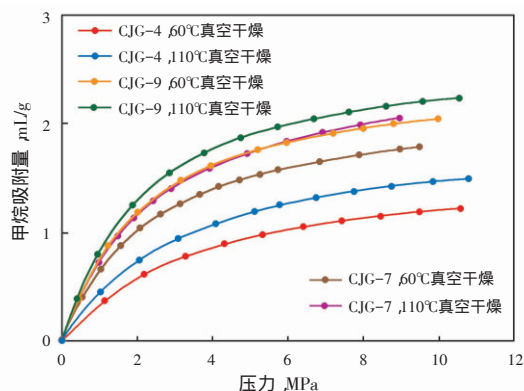


图2 二叠系页岩在60℃和110℃真空干燥下甲烷吸附曲线

土矿物仍具有甲烷吸附能力。通过对比同一个页岩样品在60℃和110℃干燥温度下的甲烷吸附曲线,页岩吸附曲线的形态并没有发生显著改变,这表明水分含量不是控制页岩甲烷吸附机理的主要因素,只是影响页岩的甲烷吸附量。

从页岩吸附曲线形态上看,水分对甲烷吸附的影响从开始吸附甲烷就已经发生,随着压力的增加,水分对甲烷吸附的影响作用也就越明显。在低压情况下,页岩的吸附主要是微孔吸附,这个阶段水分已经表现出对甲烷吸附的影响作用,这可能与部分水分存在页岩的亲水性微孔结构中,并占据了甲烷的吸附位置有关。随着压力增加,水分的影响作用也就越显著,这可能与在高压条件下,黏土矿物仍具有甲烷吸附能力有关,赋存在黏土矿物中的水分就会对页岩的甲烷吸附产生较大的影响作用,通过不同的干燥温度处理,可以看出在较高压力下,水分含量对页岩吸附量影响的差异。这种差异说明了样品在不同干燥温度处理后对页岩吸附量的影响作用,特别是水分对页岩甲烷吸附量有很重要的影响作用,但并不影响页岩对甲烷气体的吸附机理。

## 4 结论

(1) 页岩样品在110℃真空干燥条件下的失水率高于60℃时的失水率,对应的110℃真空干燥后的页岩甲烷吸附量高于60℃干燥后页岩的甲烷吸附量,但吸附量的增加并不与失水率的高低成比例。

(2) 同一样品在不同的干燥温度下,其甲烷吸附量虽有一定的差异,但页岩吸附曲线的形态没有发生变化,干燥温度并不影响页岩吸附曲线的形态。

### 参考文献:

[1] 蒋裕强,董大忠,漆麟.页岩气储层的基本特征及其评价[J].

天然气工业,2010,30(10):7-12.

Jiang Yuqiang, Dong Dazhong, Qi Lin. Basic features and evaluation of shale gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(10): 7-12.

[2] 张金川,薛会,张德明,等.页岩气及其成藏机理[J].现代地质,2003,17(4):466.

Zhang Jinchuan, Xue Hui, Zhang Deming, et al. Shale gas and its accumulation mechanism[J]. Geoscience, 2003, 17(4): 466.

[3] 张金川,金之钧,袁明生.页岩气成藏机理和分布[J].天然气工业,2004,24(7):15-18.

Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng. Reservoir mechanism of shale gas and its distribution[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24

(7):15-18.

[4] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 921-1 938.

[5] 吉利明,罗鹏.样品粒度对粘土矿物甲烷容量测定的影响[J].天然气地球科学,2012,23(3):535-540.

Ji Liming, Luo Peng. Effect of sample size on volumetric determination of methane adsorption in clay minerals[J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(3): 535-540.

[6] Lu X C, Li F C, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales[J]. Fuel, 1995, 74(4): 599-60.

[7] Ross D J K, Bustin R M. Characterizing the shale gas resource potential of Devonian-Mississippian strata in the western Canada sedimentary basin: application of an integrated formation evaluation [J]. AAPG Bulletin 2008, 92(1): 87-125.

[8] Yee D, Seidle J P, Hanson W B. Gas sorption on coal and measurement of gas content[C]// Law B E, Rice D D. AAPG Studies in Geology, Tulsa, Oklahoma, USA: AAPG, 1993: 203-218.

[9] Levy J H, Day S J, Killingly J S. Methane capacities of Bowen basin coals related to coal properties[J]. Fuel, 1997, 76(9): 813-819.

[10] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: geological controls on methane sorption capacity[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2008, 56(1): 1-21.

[11] Ross D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale member northeastern British Columbia, Canada [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2007, 55(1): 51-75.

[12] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 916-927.

[13] Krooss B M, Van Bergen F, Gensterblum Y. High pressure CH<sub>4</sub> and carbon dioxide adsorption on dry and moisture equilibrated Pennsylvanian coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 51(2): 69-92.

[14] Zhang T W, Geoffrey S E. Effect organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems[J]. Organic Geochemistry, 2012, 47(6): 120-131.

[15] Schettler P D, Parmely C R, Juniata C. Contribution to total storage capacity in Devonian shales[R]. SPE 23422, 1991.