

非常规天然气

页岩粒径对甲烷吸附性能影响

康毅力,陈益滨,李相臣,游利军,陈明君

(油气藏地质及开发工程国家重点实验室,西南石油大学,四川 成都 610500)

摘要:为了研究粒径对页岩吸附甲烷的作用机理,分别制成粒径范围为1 700~3 350 μm 、850~1 000 μm 、180~250 μm 和106~131 μm 的4种样品,开展了高温高压等温吸附实验,根据Langmuir吸附理论并拟合实验结果获得了不同粒径下的吸附参数,分析基于粒径作用下的孔隙连通性、比表面积和粗糙度对吸附能力的影响,并探讨页岩吸附的粒径敏感性。结果表明:随页岩粒径减小,甲烷吸附量增加,Langmuir体积呈现出先急剧增大后减小再增大的趋势;粒径从1 700~3 350 μm 减小至180~250 μm ,中孔体积增加了72.46倍,直径小于5nm孔隙的孔容贡献率从57.94%增至80.36%,比表面积贡献率从74.34%增至92.85%。结论认为:①粒径随颗粒碾碎减小,改善了孔隙连通性,减少了吸附阻碍,优化了甲烷分子的传质吸附路径,提高了吸附速率;②粒径越小,被包裹的闭孔暴露出来,2~5nm的中孔数量增加,孔隙体积和比表面积得到了较大的提高,为甲烷分子提供了更大的吸附空间;③粒径减小增强了孔隙表面的粗糙程度,贡献了比表面积的同时也使得颗粒中的有机质和黏土矿物一定程度地暴露出来,增加了更多的高能吸附位。

关键词:页岩;四川盆地;粒径;吸附性能;比表面积;粗糙度;吸附位

中图分类号:TE122.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-1926(2017)02-0272-08

引用格式:Kang Yili, Chen Yibin, Li Xiangchen, *et al.* Effect of particle size on methane sorption capacity of shales[J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(2): 272-279. [康毅力, 陈益滨, 李相臣, 等. 页岩粒径对甲烷吸附性能影响[J]. 天然气地球科学, 2017, 28(2): 272-279.]

0 引言

页岩气储层微孔发育,气体赋存方式主要包括吸附气、游离气和溶解气。吸附态主要赋存于有机质孔隙和黏土矿物孔隙中,而游离态则存在于裂缝和基质中,其中吸附气含量占页岩气总含量的20%~80%^[1,2]。页岩气产出是吸附气解吸和游离气释放的动态变化过程,吸附气含量对页岩气井开发方案制定及其长期稳产都有重要影响^[3,4]。因此,研究页岩吸附性能对评估页岩气藏开发潜力和勘探具有重要意义。

影响页岩气吸附性能的主要因素包括:矿物组成、有机地球化学特征、孔隙结构、温度和压力

等^[5,6]。李武广等^[7]研究表明,压力越高、温度越低,页岩的吸附能力越强,解吸能力越弱。Ross等^[8]和Guo^[9]通过研究侏罗系Gordondale页岩表明,有机碳含量是影响甲烷吸附能力的重要因素。Chalmers等^[10]和吉利明等^[11]均认为,微孔是页岩多孔介质的的重要组成部分,其孔隙形态和微观结构决定着孔隙比表面积,从而影响气体吸附性能。李大伟等^[12]研究了煤的粒径与吸氧量之间的关系,发现煤的粒径在0.096~0.15mm范围内时,煤吸氧量随粒径的变小而增大。张天军等^[13]研究认为煤的粒径小于0.045mm时,煤的孔隙表面积部分被破坏,较大程度地减小粒径不会明显地增大总比表面积,也不会使得吸附量明显增大。

收稿日期:2016-09-18; **修回日期:**2016-12-31.

基金项目:国家科技重大专项“彭水地区常压页岩气勘探开发示范工程”(编号:2016ZX05061);四川省教育厅重点项目(编号:16ZA0077);国家自然科学基金(编号:51674209)联合资助。

作者简介:康毅力(1964-),男,天津蓟县人,教授,博士,博士生导师,主要从事储层保护理论及技术、非常规天然气、油气田开发地质的研究与教学工作.**E-mail:** cwetkyl@vip.sina.com.

目前国内外学者在页岩吸附性能作用机制方面开展了大量研究,但对页岩粒径有关研究较少,粒径选用标准主要是借鉴煤岩方面吸附理论,粒径对吸附气含量影响有待进一步研究。因此,本文以四川盆地志留系龙马溪组页岩为研究对象,通过开展低压氮气吸附实验、不同粒径等温吸附实验,基于Langmuir 吸附理论,探讨粒径对吸附性能作用机制,分析 Langmuir 体积及其增长率、粗糙度、孔隙连通性与粒径的关系,提出页岩吸附实验粒径标准。

1 实验方法

1.1 实验样品

实验岩样取自于重庆涪陵焦石坝地区某井下志留统龙马溪组富有机质页岩主力生气层段(埋深

2 322~2 407m),样品 C1、C2、C3 来自同一口井,C4 来自邻井。该层段页岩有机质发育,TOC 含量平均为 2.9%,有机质类型以腐泥型干酪根为主;烃源岩成熟度热演化程度适中,基本上介于 2.0%~3.0% 之间,高于经济开发的下限(2%)。X-射线结果显示岩石矿物组成主要以石英和黏土矿物为主,石英含量平均为 45.5%,黏土矿物含量平均为 33.7%,黏土矿物以伊利石为主,伊利石相对含量平均为 67.2%,绿泥石相对含量平均为 18.5%,伊/蒙间层矿物相对含量平均为 16.7%,其间层比 10%~20%,不含蒙脱石和高岭石。

取 4 件样品开展粒径对页岩吸附性能实验,TOC 平均含量为 2.93%,有机质成熟度为 3%,属过成熟热演化阶段。基础物性参数见表 1。

表 1 实验岩样基础物性参数表
Table 1 Basic parameter of shale samples

样品 编号	井深/m	矿物百分含量/%								TOC /%	比表面积 /(m ² /g)	孔隙体积 /(cm ³ /g)	平均孔径 /nm
		黏土总量	伊利石	伊/蒙间层	绿泥石	石英	长石	白云石	黄铁矿				
C ₁	2 348	40.17	65.33	7.76	26.91	38.91	7.98	5.33	4.93	1.94	16.91	0.0127	3.54
C ₂	2 387	38.01	66.93	17.94	15.13	51.47	2.95	2.81	2.37	3.66	19.99	0.0165	3.66
C ₃	2 407	18.69	84.34	5.40	10.27	63.93	6.17	6.01	3.13	3.83	17.12	0.016	4.09
C ₄	2 322	33.61	59.89	26.86	13.24	42.57	13.85	3.48	3.60	2.30	16.21	0.012	4.10

1.2 实验步骤

页岩样品通过研磨和采用筛分样的方法进行制备,把每一种样品制成粒径范围为 1 700~3 350μm (6~10 目)、850~1000μm (16~20 目)、180~250μm (60~80 目)和 106~131μm (120~150 目)的 4 种试样。在实验温度 82℃、实验最高压力 36MPa 的条件下,选取上述 4 种页岩实验样品各 80~100g,采用德国 Isosorp 等温测量吸附系统进行实验,方法如下:①将准备好的不同粒径的干燥样品装入样品桶,打开温控系统和抽真空装置,使样品池温度稳定在实验温度;②向样品池中充入高纯氮气,采集压力数据,确保系统气密性良好;③调节并设置称量系统,逐点降低样品池压力,称量对应压力点下样品桶重量;④装入实验样品并抽真空,真空状态稳定后关闭抽真空装置,向系统充入氮气;⑤调节并设置称量系统,逐点降低样品池压力,称量对应压力点下样品桶与样品总重量;⑥对系统进行抽真空,真空状态稳定后关闭抽真空装置,向系统内充入甲烷,控制压力为第一个实验点;⑦稳压 36h,待系统内的压力平衡后开始记录数据;⑧逐渐增大实验压力,直到最后一个压力点实验结束;⑨解吸实验为吸附实验的

逆过程,降低样品池内压力至目标压力,自高向低逐点进行实验;⑩数据处理。

2 实验结果与分析

2.1 实验结果

2.1.1 不同粒径对应的等温吸附曲线

通过甲烷高温高压吸附实验,得到了 82℃时 4 件样品在不同粒径下的吸附等温线(图 1)。4 件样品测得的最大吸附量为 2.3~3.4cm³/g,说明研究区龙马溪组页岩具有较大的开发潜力。

4 件样品在不同粒径条件下的等温吸附曲线,如图 1 所示随着样品粒径减小,甲烷吸附量明显增大。平衡压力在 0~8MPa 范围内逐渐增大时,等温吸附曲线较陡,页岩样品甲烷吸附量增长幅度大。当平衡压力为 8~15MPa 时,吸附量增长幅度则相对减小。当平衡压力大于 15 MPa 时,等温吸附曲线趋于平缓,吸附量基本不增长,达到吸附平衡状态。样品粒径为 1 700~3 350μm 时,吸附量增长的幅度小,4 个样品在此粒径区间内的等温吸附曲线都比较平缓且远离其他粒径区间的曲线,而其他 3 个粒径区间的曲线则相对比较靠近。

2.1.2 Langmuir 模型适应性讨论

Langmuir 从动力学观点出发,提出了单分子层吸附状态方程^[14]。其数学表达式如下:

$$V=\frac{V_L P}{P_L+P}$$
(1)

将其变形后可得到如下公式:

$$\frac{P}{V}=\frac{1}{V_L}P+\frac{P_L}{V_L}$$
(2)

式中: V 为吸附量, cm^3/g ; P 为平衡压力, MPa ; V_L

为 Langmuir 体积,是 Langmuir 体积, cm^3/g ; P_L 为 Langmuir 压力,为吸附量达 $V_L/2$ 时的压力, MPa 。

从 4 件样品中各任选一种粒径对应的吸附量 V 和压力 P 数据,根据公式(2)进行 Langmuir 模型适应性讨论,结果如表 2 所示。

由表 2 可知, C_3 中 V_L 最大, C_2 中 V_L 最小, V_L 和 P_L 没有相关性。4 件样品的 Langmuir 拟合度都非常高, R^2 都在 0.98 以上,说明用 Langmuir 模型描述吸附过程是适合的。

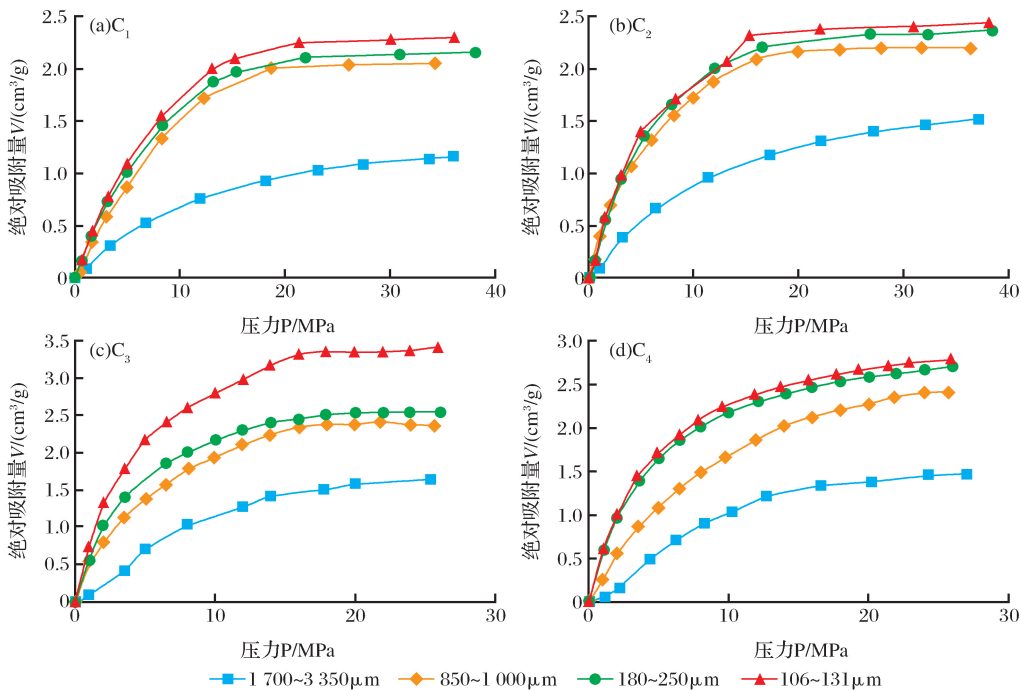


图 1 页岩样品等温吸附曲线
Fig.1 Methane isothermal adsorption of different particle size

表 2 Langmuir 模型拟合参数值				
Table 2 Fitting parameter of Langmuir mode				
样品号	V_L / (cm^3/g)	P_L / (MPa)	拟合方程	R^2
C_1	2.98	8.46	$P/V=0.33P+2.85$	0.982
C_2	2.96	6.52	$P/V=0.34P+2.22$	0.980
C_3	4.04	4.32	$P/V=0.25P+1.07$	0.998
C_4	3.19	4.64	$P/V=0.31P+1.46$	0.999

2.1.3 Langmuir 参数结果

根据公式(2)并代入实测数据即可建立 P/V 和 P 的线性关系图,通过斜率和截距确定该样品的 Langmuir 方程参数 Langmuir 体积 V_L 、Langmuir 压力 P_L ,如表 3 所示。粒径分别为 $1\,700\sim3\,350\mu\text{m}$ 、 $850\sim1\,000\mu\text{m}$ 、 $180\sim250\mu\text{m}$ 、 $106\sim131\mu\text{m}$ 的页岩样品对应的 Langmuir 体积分别为 $1.61\sim2.87\text{cm}^3/\text{g}$ 、

$2.60\sim3.62\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $2.73\sim3.38\text{cm}^3/\text{g}$ 及 $2.96\sim4.05\text{cm}^3/\text{g}$ 。

Langmuir 体积与粒径的关系曲线(图 2)表明,随着粒径减小,页岩 Langmuir 体积 V_L 总体上呈现出增加的趋势,但是在不同粒径区间内却呈现出不同的状态:相比于粒径介于 $1\,700\sim3\,350\mu\text{m}$ 之间的颗粒,粒径介于 $850\sim1\,000\mu\text{m}$ 的样品的 Langmuir 体积急剧增加,4 个样品的增长率为 $20\%\sim74\%$,平均为 47% ;而在 $180\sim250\mu\text{m}$ 的粒径区间内,Langmuir 体积基本上没有增加,甚至出现了减少的现象;随着粒径减小至 $106\sim131\mu\text{m}$,Langmuir 体积又出现增长。

2.2 孔隙连通性的影响

将 C_3 的粒径为 $1\,700\sim3\,350\mu\text{m}$ (6~10 目)、 $850\sim1\,000\mu\text{m}$ (16~20 目)、 $180\sim250\mu\text{m}$ (60~80 目)的 3 件样品经过 12h 处理后,采用美国康塔公司

新型 NOVA2000e 全自动比表面及孔隙度分析仪 [最小可分辨相对压力 (P/P_0) 为 2×10^{-5}], 在温度为 77.35K 的条件下开展页岩样品低压氮气实验, 测试其孔隙结构特征。

通过比较 3 件不同粒径页岩样品的氮气吸附解吸曲线(图 3)可知:①在相对压力较低($P/P_0 < 0.45$)

时,随着粒径减小,吸附分支曲线和解吸分支曲线更加紧密,滞后回线的幅度减小;②在相对压力靠近中值($P/P_0 \approx 0.5$)时,解吸分支曲线存在急剧下降的拐点,随着粒径减小,此阶段的曲线下降得越陡;③在相对压力接近饱和蒸气压($P/P_0 \approx 1$)时,粒径越小的吸附分支曲线在此阶段越陡,且吸附量越大。

表 3 不同粒径下页岩对甲烷的吸附常数

Table 3 Methane isothermal adsorption experiment data of different particle size

编号	粒径/ μm	目数	吸附		编号	粒径/ μm	目数	吸附	
			$V_L/(\text{cm}^3/\text{g})$	P_L/MPa				$V_L/(\text{cm}^3/\text{g})$	P_L/MPa
C_1	1 700~3 350	6~10	1.61	13.47	C_2	1 700~3 350	6~10	2.10	13.76
	850~1 000	16~20	2.80	10.04		850~1 000	16~20	2.88	5.24
	180~250	60~80	2.73	7.98		180~250	60~80	2.75	5.41
	106~131	120~150	2.98	8.46		106~131	120~150	2.96	6.52
C_3	1 700~3 350	6~10	2.87	10.88	C_4	1 700~3 350	6~10	2.11	10.75
	850~1 000	16~20	3.45	5.10		850~1 000	16~20	3.62	11.72
	180~250	60~80	3.38	4.16		180~250	60~80	3.19	4.64
	106~131	120~150	4.04	4.32		106~131	120~150	3.29	4.52

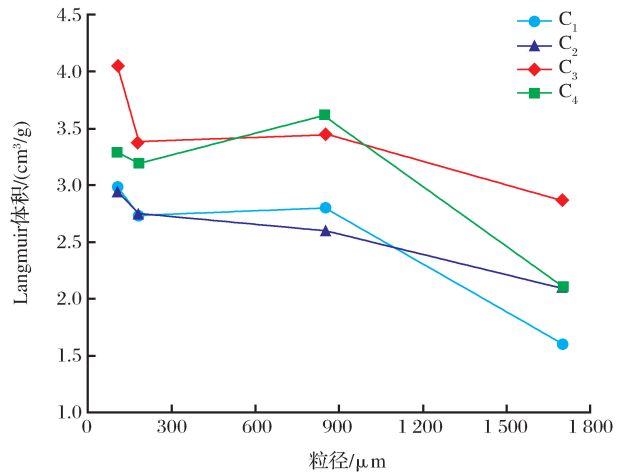


图 2 Langmuir 体积与粒径关系曲线

Fig.2 Different quantity of adsorbed methane and particle size diagram

图 4(a)表示页岩颗粒碾碎前孔隙、有机质、黏土矿物的分布状态,图 4(b)表示页岩颗粒被碾碎成了 3 小块后孔隙、有机质、黏土矿物的分布状态。

在相对压力较高时,3 件粒径样品吸附—脱附等温线的吸附分支与解吸分支曲线都发生分离,形成吸附回线,说明样品孔隙中存在中孔和宏孔^[15],而粒径越小,接近饱和蒸气压($P/P_0 \approx 1$)时吸附分支曲线越陡,说明被包裹的大孔随着样品碾碎而逐渐暴露出来,如示意图 4(a)、图 4(b)中的 C 孔所示。解吸曲线在饱和压力中值处都产生了急剧下降的拐

点,说明存在与有机质有关的墨水瓶状孔隙^[16],随着粒径变小,解吸分支曲线下下降得越陡,说明此部分孔隙比例上升,连通性变好。在相对压力较低时,粒径减小,吸附分支曲线和解吸分支曲线更加紧密,说明随着样品被碾碎,微孔之间产生了更短的气体传质通道而减少了阻力,如示意图 4(a)、图 4(b)中的 a、c 和 d 孔之间的关系所示。

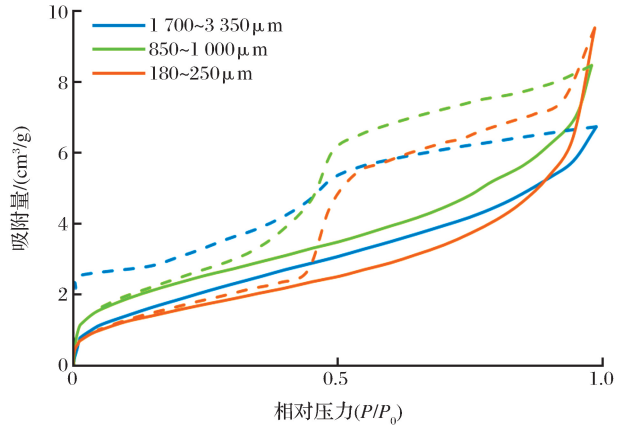


图 3 页岩样品氮气吸附—解吸曲线

(实线为吸附曲线,虚线为解吸曲线;相对压力指实验压力与氮气饱和和蒸气压力的比值)

Fig.3 Nitrogen isotherms of the different particle size

如示意图 4(a)所示,在粒径较大时,吸附质不能从细小微孔通道 L_2 进入 a、b 和 c 孔,形成甲烷分子不能从外部进去的闭孔^[17],而需要获取更高的能量或者花费更长的时间从细小微孔通道 L_1 进入上述孔

隙,随着样品碾碎而粒径减小,如示意图 4(b)所示,被包裹的微孔通道和大孔(c 孔)打开,孔隙连通性增强,吸附质分子则以最短的传质路径产生吸附。

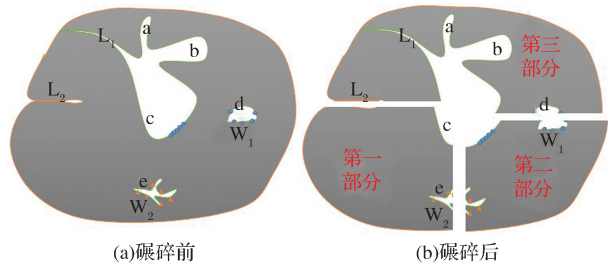


图 4 页岩颗粒碾碎前后孔隙变化示意
Fig.4 The change of interconnected porosity networks influenced by particle crushing

a 为微孔;b 为中孔;c 为大孔;d 为闭空(有机质孔隙);e 为闭孔(黏土矿物孔隙);w₁ 为(有机质);w₂ 为(黏土矿物);L₁ 为细小微孔通道;L₂ 为细小微孔通道

另外一方面,如图 4(a)所示,粒径较大时,样品中存在被包裹着的有机质孔隙(d 孔)和黏土矿物孔隙(e 孔)2 类闭孔,它们比较孤立,吸附质分子无法通过有效路径产生吸附。如图 4(b)所示,颗粒被碾碎,有机质孔隙和黏土矿物孔隙暴露出来,增加了二者之间以及与其他孔隙之间的连通性,孔壁表面、有机质表面和黏土矿物表面是良好的吸附剂,增加了吸附量。

2.3 比表面积和孔容的影响

通过低温液氮孔隙结构测试,根据脱附等温线,应用 BJH 理论(Barrett-Johner-Halenda)和 Kelvin 方程,可得到孔径分布,进而计算不同孔隙直径对孔体积贡献率;根据 BET 方程(Brunauer-Emmett-Teller)计算页岩比表面积,并计算不同孔隙直径对孔比表面积贡献率。

4 件样品氮气吸附法测试结果显示,研究区页

岩纳米级孔隙发育,平均孔隙直径为 3.5~5.6nm,孔隙直径主峰介于 3~4nm 之间。页岩中基质孔隙发育,直径小于 2nm 的孔隙称为微孔隙,直径在 2~50nm 之间的孔隙称为中孔隙或介孔隙,孔隙直径大于 50nm 的孔称为宏孔隙^[18]。其中,微孔和中孔是比表面积的主要贡献者,构成泥页岩的主要吸附空间^[19]。以 C₃ 样品为例,样品在不同粒径下的孔隙直径分布图(图 5)表明,随着样品粒径减小,直径小于 5nm 的孔隙大量增加。

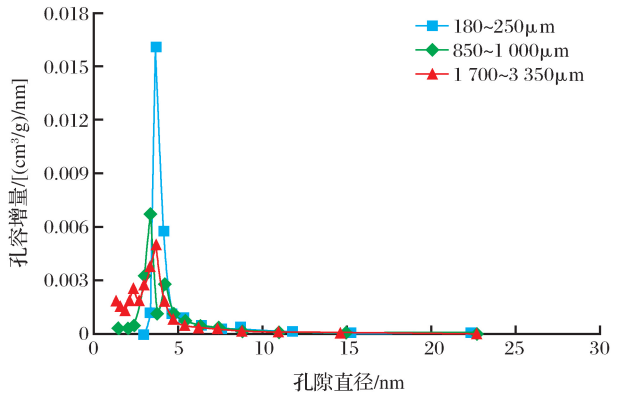


图 5 不同粒径样品的孔隙直径分布
Fig.5 Relationships between incremental pore volumes and pore diameter of different particle size

样品粒径为 1 700~3 350μm、850~1 000μm 及 180~250μm 时,所测得比表面积分别为 6.09m²/g、7.69 m²/g 及 8.81m²/g。如图 6 所示,当样品粒径从 1 700~3 350μm 减小到 180~250μm 时,中孔数量增加,2~5nm 的孔隙对总孔隙体积的贡献率从 57.94% 增加到 80.36%,这部分孔隙对比表面积的贡献率从 74.34% 增加到 92.85%。

随着粒径变小,样品颗粒的比表面积和孔隙体积得到了较大程度的改善,使得孔隙表面为甲烷分子提供了更多的吸附位,从而提高了页岩对甲烷的

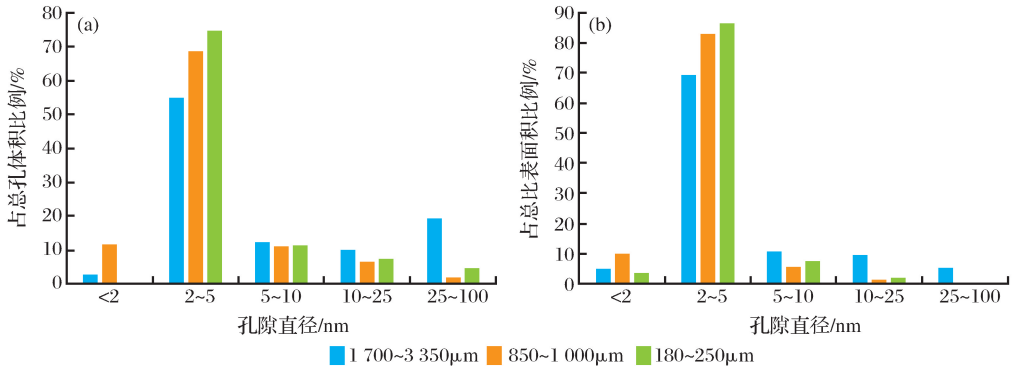


图 6 不同粒径样品的孔隙体积、比表面柱状分布
Fig.6 Rate distribution of volume(a) and surface area(b) of pore influenced by particle size

吸附能力^[20]。

2.4 粗糙度的影响

分形维数用来定量描述一个集合的不规则程度,能够刻画出岩样孔隙结构的本质特征,分形维数越大,孔隙表面越粗糙^[21]。根据低温氮气吸附实验

结果(表 4)所示,研究区样品的累计孔体积和累计孔比表面积的对数值均与孔径的对数值呈很高的相关性,相关系数都在 0.90 以上,说明低温液氮测试的孔隙具有明显的分形特征。因此,依据文献[22]中的方法,对样品孔隙系统进行了分形研究。

表 4 不同粒径页岩颗粒孔隙分形维数计算结果

Table 4 Data of fractal dimension influenced by different partical size

粒径/nm	累计比表面分形维数与孔径关系	维数	相关系数	累计孔体积分形维数与孔径关系	维数	相关系数
1 700~3 350μm	LgS=0.738Lgr+0.794	2.262	0.90	LgV=0.886Lgr-6.962	2.114	0.92
850~1 000μm	LgS=0.118Lgr+2.144	2.882	0.91	LgV=0.189 4Lgr-4.881	2.811	0.95
180~250μm	LgS=0.079Lgr-0.241 1	2.921	0.91	LgV=0.100Lgr-3.614 8	2.900	0.92

由表 4 可以看出,样品粒径介于 1 700~3 350μm 时,比表面积分形维数为 2.262,孔体积分形维数为 2.114;样品粒径介于 180~250μm 时,比表面积分形维数为 2.921,孔体积分形维数为 2.900。比表面积分形维数和孔体积分形维数随着粒径变小而增大,说明页岩孔隙表面不规则程度加剧。

由于存在凹坑、棱、尖角、台阶或螺旋位错等各种不均匀性,孔隙表面的粗糙度不同导致其等量吸附热也不相同^[17]。吸附初始,甲烷分子首先占据页岩表面能量较高的吸附位,此时吸附所需的活化能最小,产生的吸附热最大。随着吸附的进行,高能活性中心被逐渐占据,吸附转到那些较不活泼的吸附位上进行,此时活化能增大,吸附热变小^[23]。

研究区龙马溪组页岩发育大量有机质孔隙,随着页岩颗粒粒径变小,页岩孔隙系统复杂程度加大而使得孔隙表面更加粗糙,贡献了比表面积的同时,也使得有机质和黏土矿物更多的暴露出来,如图 4(a)中 d 孔和 e 孔随着颗粒碾碎而使得有机质 w₁ 和黏土矿物 w₂ 凸显出来,为甲烷分子的吸附提供了更多的高能吸附位,从而提高了吸附性能。

2.5 页岩吸附的粒径敏感性分析

页岩吸附实验中粒径的选用标准,国内目前主要借鉴煤岩吸附理论中的相关经验,即认为 180~250μm(60~80 目)的粒径区间较佳。因此选取该区间的粒径为基准粒径进行讨论。

页岩的 Langmuir 体积增长率计算式如下:

$$V_L^* = \frac{V_{L(d)} - V_{L(0)}}{V_{L(0)}} \times 100\%$$

式中:V_L^{*} 为 Langmuir 体积增长率,%;V_{L(0)} 为粒径为 180~250μm 时的 Langmuir 体积,cm³/g;V_{L(d)} 为不同粒径对应的 Langmuir 体积,cm³/g。

如图 7 示,Langmuir 体积增长率与粒径关系曲

线表明,相对于 180~250μm 的基准粒径而言,4 件样品在 1 700~3 350μm、850~1 000μm 及 106~131μm 3 种粒径对应下的 Langmuir 体积平均增长率分别为-28.4%、7.2%及 9.9%。

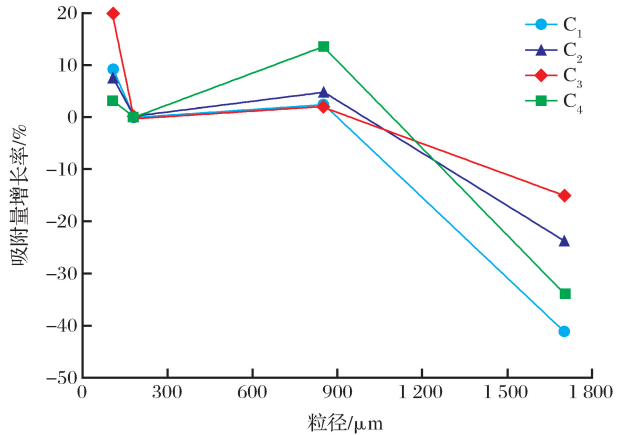


图 7 Langmuir 体积增长率与粒径关系曲线

Fig.7 Relationships between growth rate of adsorbed methane quantity and particle size

粒径介于 180~250μm 时,4 件样品的 Langmuir 体积增长率均出现了拐点,比 850~1000μm 和 106~131μm 2 种粒径区间内的 Langmuir 体积增长率都低,这表明煤岩吸附最适的粒径区间对页岩吸附并不具有优势。

实验研究中,为了进一步探索甲烷对页岩的吸附性能,需要通过碾碎等手段使得块状页岩粒径变小,以期更容易甚至更多地获得甲烷吸附量,往往要花费大量的财力和人力。研究表明,并非粒径越小产生的效益越大。有学者指出,当粒度减小到一定值时黏土矿物孔隙结构会发生破坏^[24],从而减少甲烷吸附量。850~1 000μm 和 106~131μm 2 种粒径内 Langmuir 体积增长率比较接近,而 850~1 000μm 的粒径值是 106~131μm 的粒径值的 1/8

倍,这种粒径的颗粒在实验室中更易获得,能提高效率而具有实际意义。

3 结论

(1)粒径减小,氮气吸附脱附等温曲线在低压区($P/P_0 < 0.45$)更加紧密,滞后回线幅度减小,微孔之间产生了更短的传质吸附通道,连通性得到了改善,优化了甲烷分子吸附路径,吸附速率得到了提高。

(2)粒径变小,被包裹在颗粒中的闭孔逐渐暴露出来,中孔数量增加,中孔隙比表面积得到了较大程度的提高,为甲烷分子提供了更多的吸附空间。

(3)粒径减小,孔隙分形维数变大,孔隙表面的粗糙度不均匀性明显,一方面会增加孔隙比表面积,另一方面也使得有机质和黏土矿物暴露出来,为甲烷分子的吸附提供了更多的高能吸附位,从而提高了页岩吸附性能。

(4)基于Langmuir单层吸附理论,对比分析了不同粒径页岩Langmuir体积及其增长率,筛选出了对于页岩吸附而言具有优势的粒径范围,煤岩吸附理论中的最适粒径 $180 \sim 250 \mu\text{m}$ (60~80目)并不适合页岩吸附, $850 \sim 1\,000 \mu\text{m}$ 的粒径区间的实验数据更具有参考价值。

参考文献(References)

- [1] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [2] Mengal S, Wattenbarger R. Accounting for adsorbed gas in shale gas reservoirs[R]. SPE 141085, 2011.
- [3] Chen Xinjun, Bao Shujing, Hou Dujie, *et al.* Methods and key parameters of shale gas resources evaluation[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(5): 566-571. [陈新军, 包书景, 侯杰杰, 等. 页岩气资源评价方法与关键参数探讨[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(5): 566-571.]
- [4] 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. [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.]
- [5] 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.
- [6] Zhang Han, Zhu Yanming, Xia Xiaohong, *et al.* Comparison and explanation of the absorptivity of organic matters and clay minerals in shales[J]. Journal of Chian Coal Science, 2013, 38(5): 812-816. [张寒, 朱炎铭, 夏筱红, 等. 页岩中有机

质与黏土矿物对甲烷吸附能力的探讨[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 812-816.]

- [7] Li Wuguang, Yang Shenglai, Chen Feng, *et al.* The sensitivity of shale gas adsorption and desorption with rising reservoir temperature[J]. Mineral Petrol, 2012, 32(2): 115-120. [李武广, 杨胜来, 陈峰, 董谦, 姜毅, 王海洋. 温度对页岩吸附解吸的敏感性研究[J]. 矿物岩石, 2012, 32(2): 115-120.]
- [8] Ross D J K, Bustin R M. Sediment geochemistry of the lower Jurassic Gordondale member, northeastern British Columbia[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2006, 54(4): 337-365.
- [9] Guo S. Experimental study on isothermal adsorption of methane gas on three shale samples from Upper Paleozoic strata of the Ordos Basin[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 110: 132-138.
- [10] Chalmers G R L, Bustin R M. The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada[J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 70(1-3): 223-239.
- [11] Ji Iiming, Qiu Junli, Zhang Tongwei, *et al.* Experiments on methane adsorption of common clay minerals in shale[J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2012, 37(5): 1043-1050. [吉利明, 邱军利, 张同伟, 等. 泥页岩主要黏土矿物组分甲烷吸附实验[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2012, 37(5): 1043-1050.]
- [12] Li Dawei, Wang Deming, Gu Junjie, *et al.* Experiment research on coal physical temperature and particle oxygen sorption law with size variation[J]. Coal Science and Technology, 2008, 36(2): 42-44. [李大伟, 王德明, 顾俊杰, 等. 煤物理吸氧量随温度及粒径变化规律的试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2008, 36(2): 42-44.]
- [13] Zhang Tianjun, Xu Hongjie, Li Shugang, *et al.* The effect of particle size on adsorption of methane on coal[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology: Natural Science Edition, 2009, 24(1): 9-12. [张天军, 许鸿杰, 李树刚, 等. 粒径大小对煤吸附甲烷的影响[J]. 湖南科技大学学报: 自然科学版, 2009, 24(1): 9-12.]
- [14] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [15] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1998, 54(11): 2201-2218.
- [16] Xiong J, Liu X, Liang L. Experimental study on the pore structure characteristics of the Upper Ordovician Wufeng Formation shale in the southwest portion of the Sichuan Basin, China[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2015, 22: 530-539.
- [17] Jin Teng Jingyi. Adsorption Science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. [藤精一. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.]
- [18] Yu Bingsong. Classification and characterization of gas shale pore system[J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(4): 211-

- 220.[于炳松.页岩气储层孔隙分类与表征[J].地学前缘, 2013,20(4):211-221.]
- [19] Yang Feng, Ning Zhengfu, Kong Detao, *et al.* Pore structure of shales from high pres-sure mercury injection and nitrogen adsorption method[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(3): 450-455. [杨峰, 宁正福, 孔德涛, 等. 高压压汞法和氮气吸附法分析页岩孔隙结构[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(3): 450-455.]
- [20] Hou Yuguang, He Sheng, Yi Jizheng, *et al.* Effect of pore structure on methane sorption capacity of shales[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(2): 248-256. [侯宇光, 何生, 易积正, 等. 页岩孔隙结构对甲烷吸附能力的影响[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(2): 248-256.]
- [21] Kang Yili, Chen Defei, Li Xiangchen. Effect of fracturing fluid treatment on pore structure of coal[J]. Journal of China University of Petroleum, 2014(5): 102-108. [康毅力, 陈德飞, 李相臣. 压裂液处理对煤岩孔隙结构的影响[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2014(5): 102-108.]
- [22] Tong Hongshu, Hu Baolin. Research on the fractal characteristics of pore of coal reservoirs tested with cryogenic nitrogen adsorption in the ordosbasin[J]. Coal Technology, 2004, 23(7): 1-3. [童宏树, 胡宝林. 鄂尔多斯盆地煤储层低温氮吸附孔隙分形特征研究[J]. 煤炭技术, 2004, 23(7): 1-3.]
- [23] Yang Feng, Ning Zhengfu, Wang Qing, *et al.* Thermodynamic analysis of methane adsorption on gas shale[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2014(8): 2871-2877. [杨峰, 宁正福, 王庆, 等. 甲烷在页岩上吸附的热力学[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2014(8): 2871-2877.]
- [24] Ji Liming, Luo Peng. Effect of sample size on volumetric determination of methane adsorption in clayminerals[J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(3): 535-540. [吉利明, 罗鹏. 样品粒度对黏土矿物甲烷吸附容量测定的影响[J]. 天然气地球科学, 2012, 23(3): 535-540.]

Effect of particle size on methane sorption capacity of shales

Kang Yi-li, Chen Yi-bin, Li Xiang-chen, You Li-jun, Chen Ming-jun
(State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation,
Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: In order to research the effect of particle size on adsorption properties of shale, shale samples rich in gases are collected from the Silurian Longmaxi in the Sichuan Basin and four types of coal specimens are made. The grain diameters of these specimens are within the ranges of 1 700-3 350 μm , 850-1000 μm , 180-250 μm and 106-131 μm , respectively. The isothermal adsorption experiments were conducted under the condition of high pressure and high temperature, which are aimed at carrying out further study on the effect of the pore connectivity, specific surface area and roughness on the methane adsorption and the effect of the sensitivity of particle size. Results showed that methane adsorption capacity were negatively related to the particle size, the value of Langmuir volume decreased after showing sharp increase and then increased with the particle size going down. Specific surface area increased from 6.09 m^2/g to 8.81 m^2/g , while the particle size from 1 700-3 350 μm down to 180-250 μm . Furthermore, both value of pore volume and the rate of contribution on specific surface area whose diameter is less than 5nm increased from 57.94% to 80.36% and from 74.34% to 92.85%, respectively. It could be safely drawn out the conclusion that, (1) The pore connectivity got to be better with the decrease of particle size, which is actually conducive to improve the adsorption ability motivated by removing obstacles and optimizing path for the mass-transfer efficiency and methane adsorption of shale. (2) The smaller the particle size, the higher the quantity of the close pore which is exposed by crushing and the mesopore whose diameter is between 2nm and 5nm, pore volume and specific surface area has been greatly improved, the methane molecules have greater adsorption space to produce more of the adsorption quantity. (3) Considering the fact that the extent of pore roughness performed negative relationship to particle size, more considerable pore, organic and clay minerals are exposed while the particle size decreases, which makes the specific surface area increase in large region, as a consequence, supplying more high energy absorption sites on the pore surface are actually helpful to improve the adsorption ability.

Key words: Shale; Sichuan Basin; Particle size; Sorption capacity; Specific surface area; Pore roughness; Adsorption sites