

超临界二氧化碳与页岩相互作用机制

李一波¹, 陈耀旺¹, 赵金洲¹, 王志强², 魏兵¹, Kadet Valeriy³

(1. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 四川 成都 610500; 2. 中国石油 塔里木油田分公司 泽普采油气管理区, 新疆 泽普 8448003; 3. 古勃金国立石油与天然气大学, 莫斯科 119991)

摘要:超临界二氧化碳与页岩相互作用机制及规律对页岩油气开发非常重要。目前缺少对超临界二氧化碳注入页岩储层后页岩润湿性、孔隙度和渗透率变化规律的研究。为了明确在不同条件下经过超临界二氧化碳浸泡处理后页岩矿物成分和微观结构的变化规律,以四川盆地龙马溪地区页岩为研究对象,对其总有机碳含量、矿物成分、表面形貌及低压 N_2 和 CO_2 吸附进行了测试。通过对不同浸泡时间、压力和含水条件下页岩处理前、后的物理性质和微观结构进行定量表征,研究了超临界二氧化碳对页岩孔隙度、渗透率以及润湿性的影响。研究结果表明:①随着浸泡时间和浸泡压力的增加,页岩中的黏土矿物和碳酸盐矿物(方解石和白云石)含量降低,石英含量增加,有机质含量降低明显。②扫描电镜图像显示页岩中微观孔隙结构变化受萃取作用、溶蚀作用和吸附膨胀作用共同影响。页岩中微观孔隙结构的变化导致了页岩孔隙度和渗透率的改变。页岩渗透率变化受到黏土矿物、碳酸盐矿物和有机质含量的影响。③超临界二氧化碳浸泡处理后页岩的润湿性发生改变,随着浸泡时间和压力的增加,页岩-水接触角增大,页岩的润湿性由强水湿转变为弱水湿和中等润湿。

关键词:溶蚀;萃取;渗透率;润湿性;超临界二氧化碳;页岩;四川盆地

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Interaction mechanism between supercritical carbon dioxide and shale

LI Yibo¹, CHEN Yaowang¹, ZHAO Jinzhou¹, WANG Zhiqiang², WEI Bing¹, Kadet Valeriy³

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China; 2. Zepu Oil and Gas Production Management Area, Tarim Oilfield Company, PetroChina, Zepu, Xinjiang 8448003, China; 3. Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow 119991, Russia)

Abstract: Understanding the mechanism and pattern of interactions between supercritical carbon dioxide (SC- CO_2) and shale is crucial to the exploitation of shale oil and gas. However, there is a lack of studies on the changes in shale wettability, porosity, and permeability after SC- CO_2 injection into shale reservoirs. In this study, the changes of mineral composition and microstructures of shales are quantitatively characterized before and after SC- CO_2 soaking under different soaking time, pressure and fluid type, while taking the shales in the Longmaxi area in the Sichuan Basin. Analyses and tests of the total organic carbon (TOC) content, mineral composition, surface morphology, and low-pressure N_2 and CO_2 adsorption of shales are conducted, and the impacts of SC- CO_2 on shale porosity, permeability, and wettability are explored. The results indicate that an increase in the soaking time and pressure leads to a decrease in the contents of clay and carbonate minerals (i. e., calcite and dolomite), while an increase in the quartz content results in a significant decrease in the organic matter content in shales. The scanning electron microscopy (SEM) images reveal that the changes in the microscopic pore structures of shales are jointly affected by extraction, dissolution, and adsorption-induced swelling and, on the other hand, further alter shale porosity and permeability. Additionally, the variation in shale permeability is influenced by the contents of clay minerals, carbonate minerals, and organic matter. The shale wettability also changes after soaking in SC- CO_2 . Specifically, as the soaking time and pressure increase, the shale-water contact angle enlarges, with the shale transitioning from strong hydrophilic to weak and moderate hydrophilic type.

收稿日期:2024-03-05;修回日期:2024-05-14。

第一作者简介:李一波(1986—),男,博士、教授,非常规油气提高采收率。E-mail: liyibo@swpu.edu.cn。

基金项目:国家重点研发计划政府间国际科技创新合作项目(2023YFE0120700);国家自然科学基金联合基金重点支持项目(U21B2071)。

Key words: dissolution, extraction, permeability, wettability, supercritical carbon dioxide (SC-CO₂), shale, Sichuan Basin

引用格式: 李一波, 陈耀旺, 赵金洲, 等. 超临界二氧化碳与页岩相互作用机制[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(4): 1180–1194. DOI: 10. 11743/ogg20240420.

LI Yibo, CHEN Yaowang, ZHAO Jinzhou, et al. Interaction mechanism between supercritical carbon dioxide and shale[J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(4): 1180–1194. DOI: 10. 11743/ogg20240420.

随着全球对油气资源需求的不断增长, 常规油气资源的供应日趋短缺。因此, 页岩油气成为了常规能源的重要补充。然而, 由于页岩油气储层具有低孔隙度和低渗透性等特点, 导致页岩油气的开采效率较低且难度较大^[1]。为了克服这一问题, 超临界二氧化碳(SC-CO₂)被引入到页岩油气藏的开发中。SC-CO₂具有密度高、黏度低、表面张力低、萃取性和溶解性强等特点, 可以与页岩岩石发生物理化学反应, 促使岩石的矿物组成和力学性质发生变化, 从而增加了页岩油气藏在钻井、增产和提高采收率过程中的复杂程度^[2–3]。

Lahann 等人^[4]发现 SC-CO₂ 萃取并溶解页岩孔隙和微裂缝中的有机物, 最终形成新的孔隙和裂缝。Yu 等人^[5–8]研究发现 SC-CO₂ 浸泡处理后, 页岩的原生孔隙和裂缝被溶蚀, 并在表面形成新的孔隙和裂缝结构。Yin 和 Pan 等学者^[9–11]研究发现 SC-CO₂ 与页岩相互作用后, 页岩中的黏土矿物、方解石和白云石的含量降低, 石英含量增加, 有机质含量降低。由于矿物与有机质被溶解和萃取, 页岩中的微孔转变为中孔和大孔。页岩在吸附 CO₂ 后产生非均质性膨胀, 导致页岩表面的大孔和微裂隙产生闭合, 吸附能力降低。李威等人^[12]研究发现幔源 CO₂ 气体以超临界状态在地层中运移时具有异常高的溶解度。孙靖等人^[13]研究发现异常高压对溶蚀作用具有促进作用, CO₂ 溶解度增大。Bai 等人^[14]研究发现 SC-CO₂ 的溶蚀作用使页岩基质中的微孔变宽, 同时改造层理面的中孔隙和大孔隙。Memon 等人^[15]研究发现 SC-CO₂ 处理页岩后大孔隙缩小, 表明吸附膨胀是裂缝孔径减小的控制因素之一。Zhou 和 Jia 等人^[16–17]研究发现页岩经过 SC-CO₂ 浸泡处理后, 页岩孔隙吸附了大量的 CO₂ 产生非均质膨胀, 大孔转变为中孔和微孔。Chen 等人^[18–19]研究发现 SC-CO₂ 浸泡处理后的页岩的微观结构和力学性能发生改变。但针对在不同条件处理后页岩矿物成分和微观结

构的变化规律研究较少, 并且缺少 SC-CO₂-页岩相互作用后页岩润湿特征及孔隙度和渗透率的变化规律研究。

本文以四川盆地志留统龙马溪组页岩为研究对象, 通过物理模拟实验对 SC-CO₂ 与页岩相互作用机制进行全面且系统性的研究。研究方法包括总有机碳含量(TOC)测试、X射线衍射仪分析、场发射扫描电镜分析及低压 N₂ 和 CO₂ 吸附测试等。通过对比分析不同条件下(浸泡压力、浸泡时间、含水条件)SC-CO₂ 浸泡处理前、后页岩的矿物组分、有机质含量、表面形貌和微观孔隙结构的变化规律。利用覆压孔渗自动测试系统和高温高压全自动界面张力仪对不同处理条件下页岩渗透率和润湿性的变化规律进行表征。最终确定 SC-CO₂ 与页岩相互作用的机理, 为后续页岩油气藏的高效开发提供了可行性分析。

1 实验样品与实验方法

1.1 实验材料

本次实验采用的页岩样品取自四川盆地龙马溪组, 页岩基本参数如表1所示。实验所用气体 CO₂ 和去离子水均符合规定。

1.2 样品制备

根据不同的实验要求, 页岩岩样制备规格不同, 如表2所示。岩心的制备严格按照《工程岩体试验方法标准》(GB/T50266—2013)和岩石试验 ISRM 建议方法(1974—2006)的标准制样。所有试样制样和筛选完成后放在 80 ℃ 的烘箱下烘干 24 h, 消除岩样内部孔隙中的水和其他杂质对实验结果的影响, 烘干后的岩样放入密封袋和密封罐中保存。

表1 页岩样品基本参数

Table 1 Basic parameters of shale samples

矿物组分含量/%						TOC/%	孔隙度/%	渗透率/(10 ⁻³ μm ²)
黏土矿物	石英	方解石	白云石	斜长石	黄铁矿			
17.9	31.8	31.7	12.1	3.1	3.4	4.53	0.53	6.82×10 ⁻⁴

表2 不同实验中岩心样品规格要求

Table 2 Requirements for the specifications of core samples used in experiments

岩样规格	测试内容	制样要求
颗粒	总有机碳含量(TOC)	100 ~ 120目
	矿物成分	200目
	微观孔隙结构	40 ~ 60目
φ25 mm×3 mm 圆柱片	表面形貌、润湿性	两端平整光滑,无掉落粉末
φ25 mm×30 mm 圆柱体	孔隙度、渗透率	两端平整光滑,无裂纹

1.3 超临界CO₂浸泡实验

1.3.1 实验方案和流程

为了模拟SC-CO₂与页岩的相互作用,采用一套SC-CO₂和页岩高温高压浸泡容器进行SC-CO₂与页岩的浸泡实验。该实验装置由气体加压装置,恒温烘箱系统以及高温高压反应容器构成。研究主要考虑了3种影响因素,如浸泡时间、浸泡压力以及流体类型(SC-CO₂及SC-CO₂/水)(表3)。实验步骤如下:

① 实验开始前将N₂注入整个实验系统,使压力保持在最大实验压力进行密封性测试。

② 将制备好的页岩样品装入高温高压反应容器,然后将容器密封好之后放入恒温烘箱中。

③ 将烘箱温度设置为40℃,待温度上升至指定温度并保持恒定不变后,打开恒温恒压泵将CO₂注入反应容器内,同时打开压力传感器实时检测实验压力。压力达到实验压力后,将分子泵以恒压模式运行,保持压力稳定维持在实验压力。

④ 达到预设浸泡时间后,关闭烘箱和分子泵,将反应容器的压力缓慢泄压至大气压。泄压完成待温度降至室温后,打开容器取出样品。将取出的样品放入密封袋中封存,待后续测试实验时使用。

将SC-CO₂浸泡处理前后的样品分别通过TOC测试、X射线衍射仪、场发射扫描电镜、低压N₂和CO₂吸附、覆压孔渗自动测试系统和高温高压全自动界面张力仪等技术手段来测试页岩中有机质含量、矿物组成、表面形貌、微观孔隙结构、孔隙度、渗透率以及润湿性的变化。

表3 实验方案

Table 3 Experimental scheme

实验分组	实验条件			
	温度/℃	压力/MPa	时间/d	水
压力组	40	8,16,20,24	7	无
时间组	40	16	7,14,21,28	无
水分组	40	16	7	有

1.3.2 实验测试方法

1) 页岩微观孔隙结构测试

实验开始前先将样品碾磨成40~60目的颗粒,然后将SC-CO₂处理前后的样品放入NOVA 2000e N20-20E型全自动比表面和孔隙度分析仪进行低压N₂和CO₂气体吸附,最后得到页岩CO₂和N₂等温吸附曲线和孔隙结构参数等数据。实验时的出气温度设置为260℃,可以使N₂和CO₂气体吸附的效果最大化,同时使页岩中黏土矿物或干酪根的变化最小,因此被认为是合适的出气温度。实验时间为6h。所用数学模型为BJH(barrett-joyner-halenda)模型和DFT(density functional theory)模型。

2) 页岩润湿性测试

实验测量岩石/CO₂/水和岩石/油/水两种体系,使用捕泡法和座滴法两种接触角方法,实验步骤如下:

① 用石油醚清洗管线和仪器,并用气体吹干。注入略高于最大实验压力2~3MPa的N₂进行实验仪器的气密性检查。

② 将SC-CO₂处理前、后的圆柱片样品放入仪器的中间腔体内,并且将液体注入手摇泵中。

③ 打开高温高压反应釜的加热装置,调节温度至实验温度。

④ 待温度稳定后,向高温高压反应釜注入二氧化碳,排除仪器内的空气后继续加压至指定的实验压力。

⑤ 打开测量系统,设定好程序。从手摇泵中泵入液滴,当液体滴落在圆柱片后触发程序运行,开始记录接触角的各项动态数据,每2s记录一次数据,累积记录100次,最后取平均值。

⑥ 待程序运行完毕后,关闭加热装置,将二氧化碳气体排空释放压力,之后将样品取出,清洗实验仪器,放入下一个样品,重复步骤③—⑤,测量下一组数据。

⑦ 实验结束后,待温度下降至室温后取出样品,清洗仪器。

3) 页岩孔隙度和渗透率测试

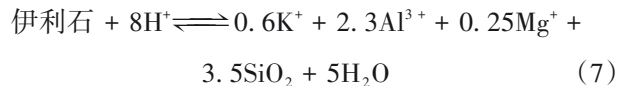
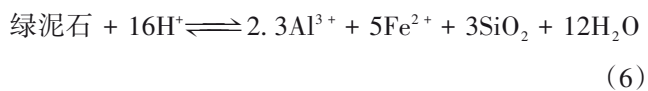
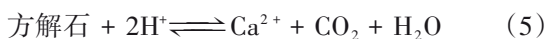
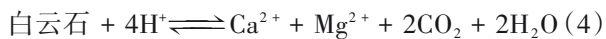
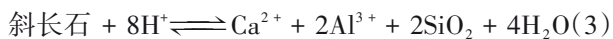
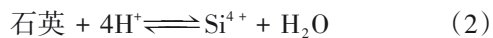
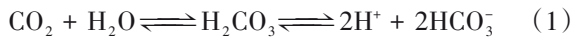
由于页岩的渗透率超低,以稳态法为基础的常规

渗透率测量仪器已不再适用于页岩渗透率的测定。CMS-300 岩心覆压孔渗自动测试系统是以达西-克氏-费氏综合计算模型为基础,模拟地层覆压高达 1 450 MPa 条件下,同时测量岩石的孔隙度和渗透率及其他物性参数。

2 实验结果与分析

2.1 SC-CO₂对矿物组成的影响

SC-CO₂浸泡处理前、后页岩的矿物成分发生了改变,浸泡后的页岩样品中石英所占的比例增加,黏土矿物、方解石和白云石含量均有所下降,其余矿物如黄铁矿等变化不明显。随着浸泡时间和浸泡压力的增加,SC-CO₂与页岩间相互作用增强,矿物含量变化更加显著(图1)。页岩样品经SC-CO₂浸泡后,由于SC-CO₂的高扩散性,SC-CO₂会扩散进入到页岩的基质孔隙中,与矿物内部的结合水反应从而形成碳酸(H₂CO₃)引起一系列的化学反应,如下面反应式所示。



从反应式(1)——(7)中可以看出,碳酸盐矿物和黏

土矿物会与生成的H⁺反应从而发生溶解,导致其含量降低。石英含量相比于其他矿物含量呈增加的趋势,这主要是因为石英主要成分为SiO₂,SiO₂为原子晶体,Si原子和O原子之间通过共价键相连结构稳定,所以石英矿物不易被溶蚀。同时CO₂与SiO₂在低温和短时间条件下基本不反应,石英无法被溶解。因此其他矿物被溶解后石英的相对含量呈现增加的趋势。

SC-CO₂的溶解和萃取能力与其密度呈正相关,随着压力的增加,SC-CO₂的密度增大,从而使得萃取作用和溶蚀作用增强^[20-22]。在含水条件下SC-CO₂浸泡处理后,碳酸盐矿物(方解石和白云石)含量显著降低(图1)。在含水条件下,大量的CO₂与水反应生成碳酸(H₂CO₃),使得SC-CO₂的溶蚀作用增强。从反应式(4)和反应式(5)中可以看出方解石和白云石溶解所需要的H⁺最少,所以在含水条件处SC-CO₂浸泡处理后碳酸盐矿物含量变化最显著。从图1中发现SC-CO₂浸泡处理后页岩中的矿物含量比未经浸泡处理页岩高,这是由于页岩具有很强的非均质性,同一根页岩岩心的不同位置矿物含量有差异,所以导致个别页岩样品的矿物成分出现异常,属于正常的实验现象。

2.2 SC-CO₂对有机质含量的影响

SC-CO₂浸泡时间、浸泡压力以及含水条件对页岩TOC的影响如图2所示。显而易见,当浸泡时间和浸泡压力增加时,TOC比未浸泡时分别下降11%与20%。随着浸泡时间增加,会提高SC-CO₂萃取与溶解有机质的能力,从而导致TOC降低。同时增加浸泡压力,SC-CO₂的密度随着压力的增加而增加,而SC-CO₂密度的增加使得SC-CO₂的溶解和萃取作用增强,因此降低了页岩TOC。在无水处理和有水处理条件下,TOC分别下降15%与20%。由于页岩中的矿物成分

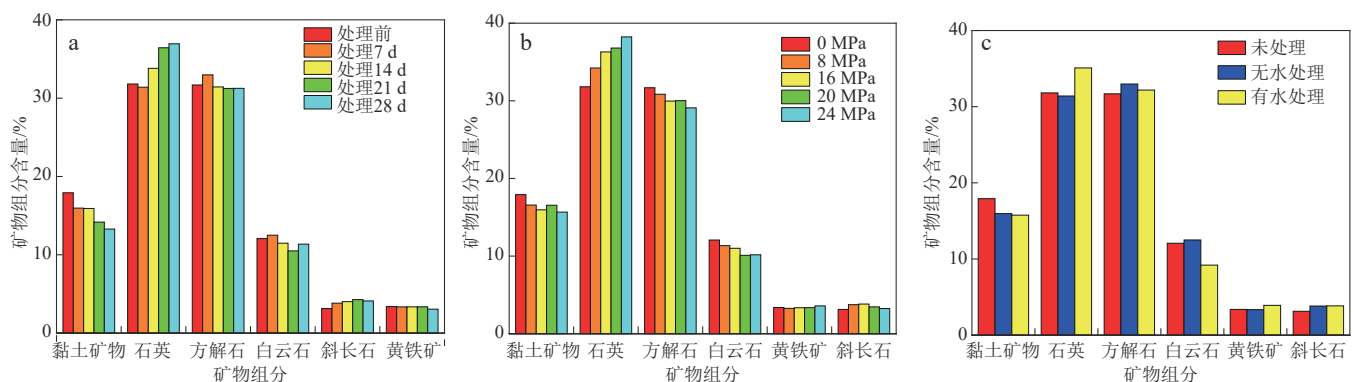


图1 不同实验条件下页岩样品矿物成分变化

Fig. 1 Variations in the mineral composition of shales under different experimental conditions

a. 浸泡时间;b. 浸泡压力;c. 处理条件

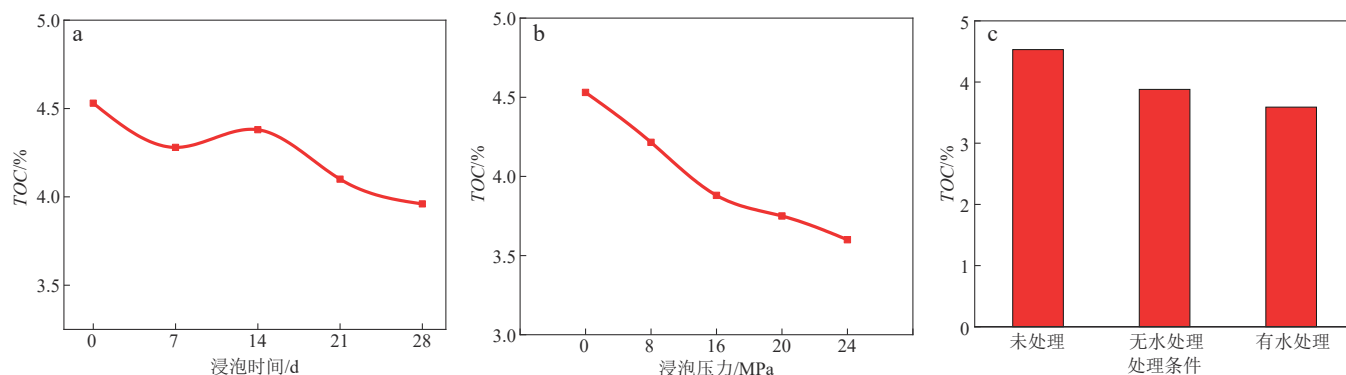


图2 不同实验条件下页岩样品 TOC 变化

Fig. 2 Variation of TOC content of shale samples under different experiment conditions

a. 浸泡时间;b. 浸泡压力;c. 处理条件

内部的结合水含量较少,因此在含水条件下,促进了 SC-CO₂ 反应生成 H₂CO₃, SC-CO₂ 的溶蚀作用明显增强,使得大量有机质被溶解,导致 TOC 降低。

页岩中的有机质是页岩微孔的主要发育场所。有机质被萃取和溶解有助于减少微孔的数量,促进更多的有机孔隙的形成,增加页岩内部基质的孔隙度和渗透率,改善页岩内部流体通道的流通性。

2.3 SC-CO₂对页岩微观表面形貌的影响

利用 SEM 方法观察不同浸泡处理条件下页岩表面形貌的变化情况。如图 3—图 5 为不同浸泡处理条件下的页岩 SEM 图像。SC-CO₂ 浸泡实验开始前,将

页岩样品同一区域位置进行标定,以便实验结束后进行观察分析时分析同一位置的变化。但是由于 SC-CO₂ 的溶蚀和萃取作用,导致 SC-CO₂ 处理前、后页岩样品的表面形貌发生了巨大变化,实验开始前标定的区域位置无法被百分百准确表征,存在一定误差。

从图中可以看出页岩的表面形态十分复杂且不均匀,各种物质不规则地分布在页岩表面。由图 3 中标定的红色区域可知,与未处理页岩对比,SC-CO₂ 浸泡处理后产生了微裂缝和孔洞。出现这种现象是因为 SC-CO₂ 的萃取和溶蚀作用,使得页岩中的有机质和一些无机矿物被萃取和溶解。但是通过对比也会发现

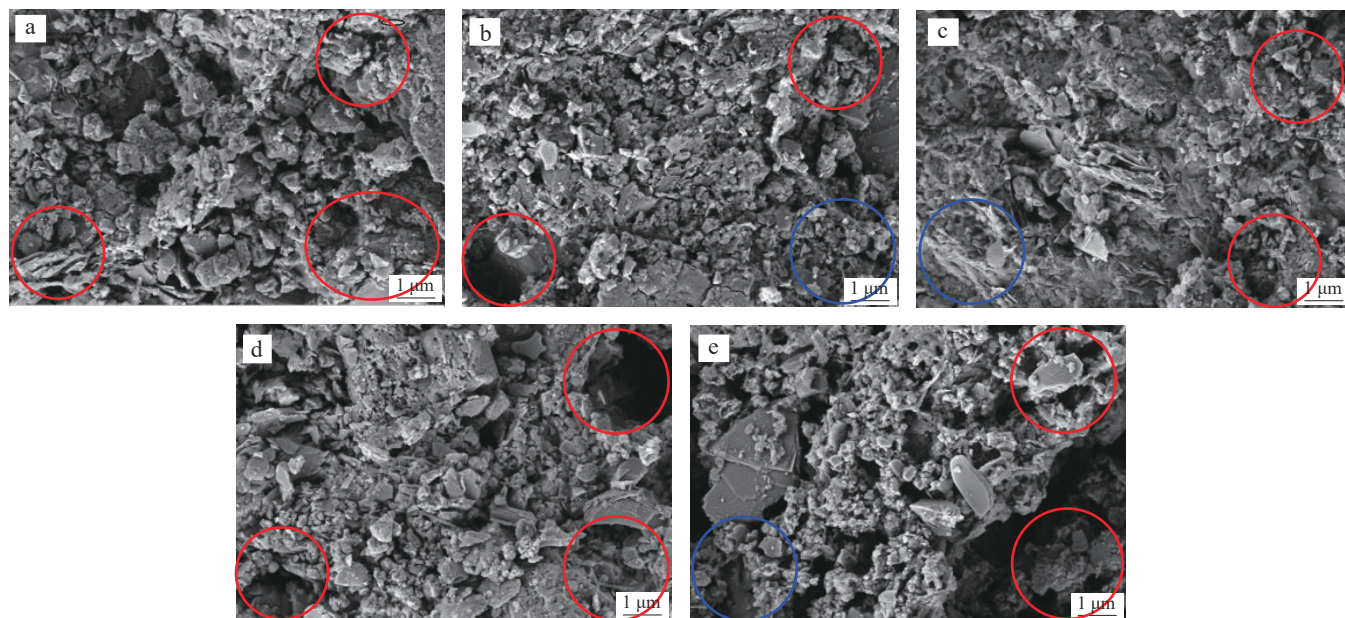


图3 不同浸泡时间下页岩样品 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of shale samples under different soaking time

a. 0 d; b. 7 d; c. 14 d; d. 21 d; e. 28 d

(红圈为新产生孔隙和裂缝;蓝圈为闭合孔隙和裂缝。)

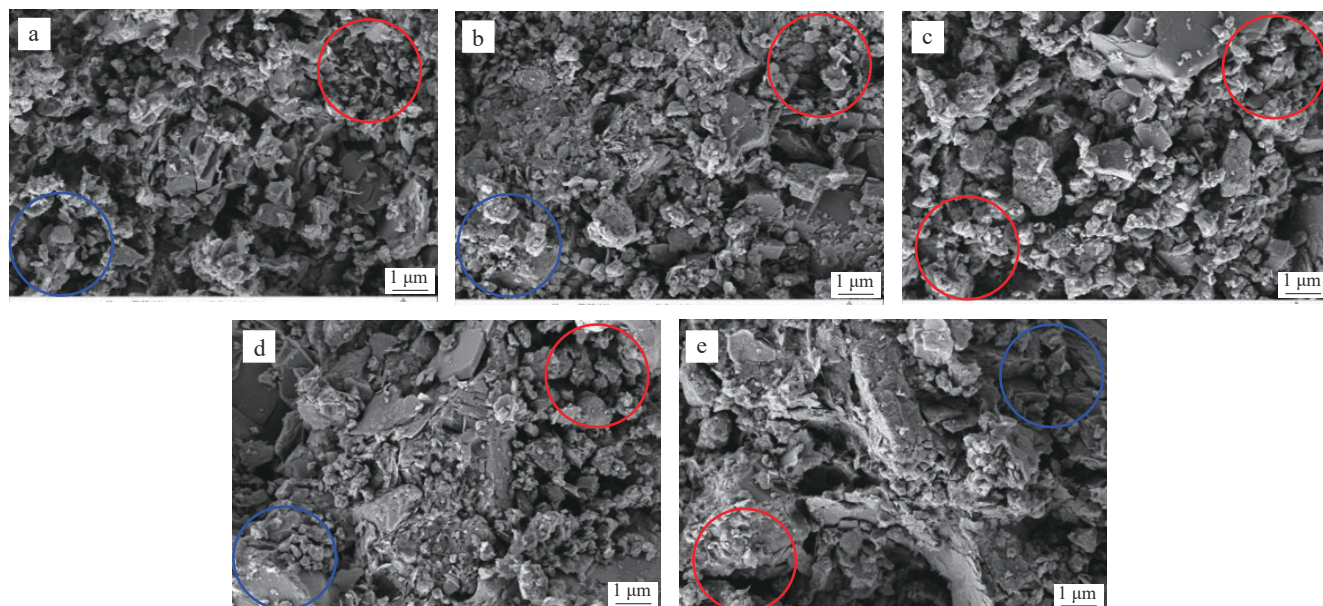


图4 不同浸泡压力下页岩样品SEM照片

Fig. 4 SEM images of shale samples under different soaking pressures

a. 0 MPa; b. 8 MPa; c. 16 MPa; d. 20 MPa; e. 24 MPa

(红圈为新产生孔隙和裂缝;蓝圈为闭合孔隙和裂缝。)

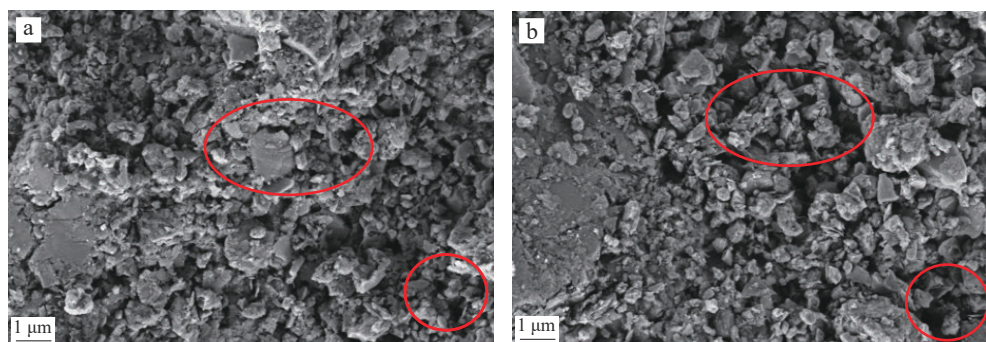


图5 不同处理条件下页岩样品SEM照片

Fig. 5 SEM images of shale samples under different treatment conditions

a. 未处理; b. 加水处理

(红圈为新产生孔隙和裂缝;蓝圈为闭合孔隙和裂缝。)

SC-CO₂浸泡处理后页岩表面的一些孔隙和微裂缝产生了闭合的现象(如图3中标定的蓝色区域),出现这种现象有两方面原因:其一是由于SC-CO₂的吸附膨胀作用,页岩吸附了CO₂后产生非均质性膨胀,导致了孔隙和裂缝的闭合;其二是由于SC-CO₂溶蚀作用,矿物被溶解后产生的沉淀和部分溶解后的矿物迁移会堵塞孔隙和喉道,导致孔隙闭合。这些现象与Yin^[9],Pan^[11]和Jia^[17]等学者的研究结果一致。

图5是页岩经过SC-CO₂与去离子水共同浸泡处理后的扫描电镜图。通过观察发现在含水条件下SC-CO₂的溶蚀作用增强,页岩中大量的矿物和有机质被溶解,形成了新的孔隙和微裂缝,使得大孔和微裂缝数

量显著增加,页岩内部的孔隙空间显著增大,孔隙连通性增强。

2.4 SC-CO₂对页岩微观孔隙结构的影响

根据国际纯粹与应用化学联盟(IUPAC)的分类,页岩孔隙可分为3大类:微孔(孔径<2 nm)、中孔(孔径2~50 nm)和大孔(孔径>50 nm)^[23-24]。低压N₂和CO₂气体吸附技术是表征SC-CO₂处理前、后页岩样品孔隙结构变化的有效的方法之一。一般采用N₂气体吸附法来评价中孔和大孔的孔隙结构,而采用CO₂气体吸附法分析微孔孔隙结构。

2.4.1 CO₂和N₂等温吸附曲线

CO₂吸附量的大小可以反映页岩的吸附能力的强弱,而CO₂吸附能力主要受页岩中微孔数量的影响。因此可以通过吸附量的改变来判断页岩中微孔数量的变化,从而研究页岩微观孔隙结构的变化。

CO₂吸附量随着浸泡时间的增加,先增加后降低再增加。SC-CO₂浸泡处理时间为7 d时,SC-CO₂吸附膨胀作用占主导地位,萃取和溶蚀作用较弱,所以微孔的数量最多,CO₂吸附量最大,吸附能力最强;SC-CO₂浸泡处理时间为14 d时,SC-CO₂溶蚀和萃取作用占主导地位,吸附膨胀作用较弱,微孔的数量最少,CO₂吸附量最小,吸附能力最弱(图6)。从吸附量的变化分析得出微孔的数量在处理时间为7 d时最多,处理时间为14 d时最少。CO₂吸附量随着压力的增加,先降低后增加再降低。压力为8 MPa时,萃取和溶蚀作用最强,CO₂的吸附量最小,微孔数量最少;压力为16 MPa时,SC-CO₂吸附膨胀作用最强,CO₂的吸附量最大,微孔数量最多。在含水条件下水的增加使更多的CO₂与H₂O结合形成了更多的H₂CO₃,增强SC-CO₂的溶蚀作用,使得更多的微孔转变成为中孔和大孔。说明含水条件浸泡处理后微孔的数量减小,CO₂吸附能力降低。

随着SC-CO₂浸泡处理时间的增加,N₂吸附量降低(图7)。页岩对N₂的吸附能力主要受中孔数量的影响,因此从N₂吸附量的变化可以推断出中孔的数量也随着浸泡处理时间的增加而减少。

如图8所示,从图中可以看出压力为24 MPa时,SC-CO₂吸附膨胀作用最强,页岩中微孔数量增多,中孔和大孔数量减少,N₂吸附量最小,吸附能力最弱;在压力为16 MPa时,SC-CO₂萃取和溶蚀作用最强,页岩中微孔数量减小,中孔和大孔数量增多,N₂吸附量

最多,吸附能力最强。因此可以推断出中孔数量在24 MPa时最少,16 MPa时最多。图9对比了在含水和不含水条件下SC-CO₂浸泡处理后N₂吸附量的变化,从图中可以看出加水处理后N₂的吸附量减少,吸附能力降低。说明加水处理后页岩中孔数量减少。

对比不同处理条件下SC-CO₂浸泡前、后的N₂吸附曲线,发现无论是原始未处理的样品还是SC-CO₂处理后的样品,N₂和CO₂吸附等温线都显示出相似的吸附等温线形状(图7—图9),表明SC-CO₂对孔隙形状的影响有限。

2.4.2 微观孔隙结构参数曲线

页岩中微孔比表面积主要受微孔数量的影响,比表面积减小在一定的程度上反应了页岩中微孔数量的减小。页岩的微孔比表面积和孔隙体积在浸泡时间为7 d时最大,浸泡时间14 d时最小(图10a—c)。通过对比可以发现SC-CO₂浸泡处理后页岩的比表面积和CO₂吸附曲线变化趋势相同。因此通过比表面积和CO₂吸附曲线图可以共同推断出页岩中微孔数量的变化。同样对比了一下中孔比表面积变化和N₂吸附曲线的变化图,发现比表面积和孔隙体积随着浸泡时间的增加而减小,与N₂吸附曲线的变化趋势一致。页岩平均孔径与微孔比表面积和孔隙体积的变化呈相反趋势,微孔数量的增加导致了平均孔径的减小,因此进一步说明了页岩中孔隙数量影响了页岩的微观孔隙结构变化。

观察不同压力下比表面积和孔隙体积变化(图10d—f),在压力为16 MPa时微孔比表面积和孔隙体积最大,压力为24 MPa时微孔比表面积和孔隙体积最小。平均孔径变化与微孔变化趋势相反。加水处理之后微孔的比表面积和孔隙体积减小,微孔数量减少,平均孔径增大(图10g—i),在含水条件下SC-CO₂的溶

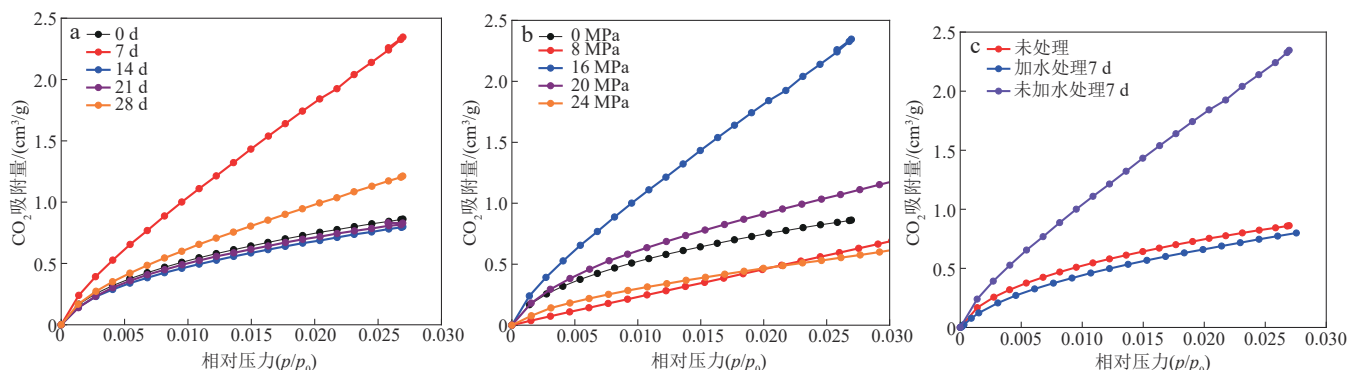
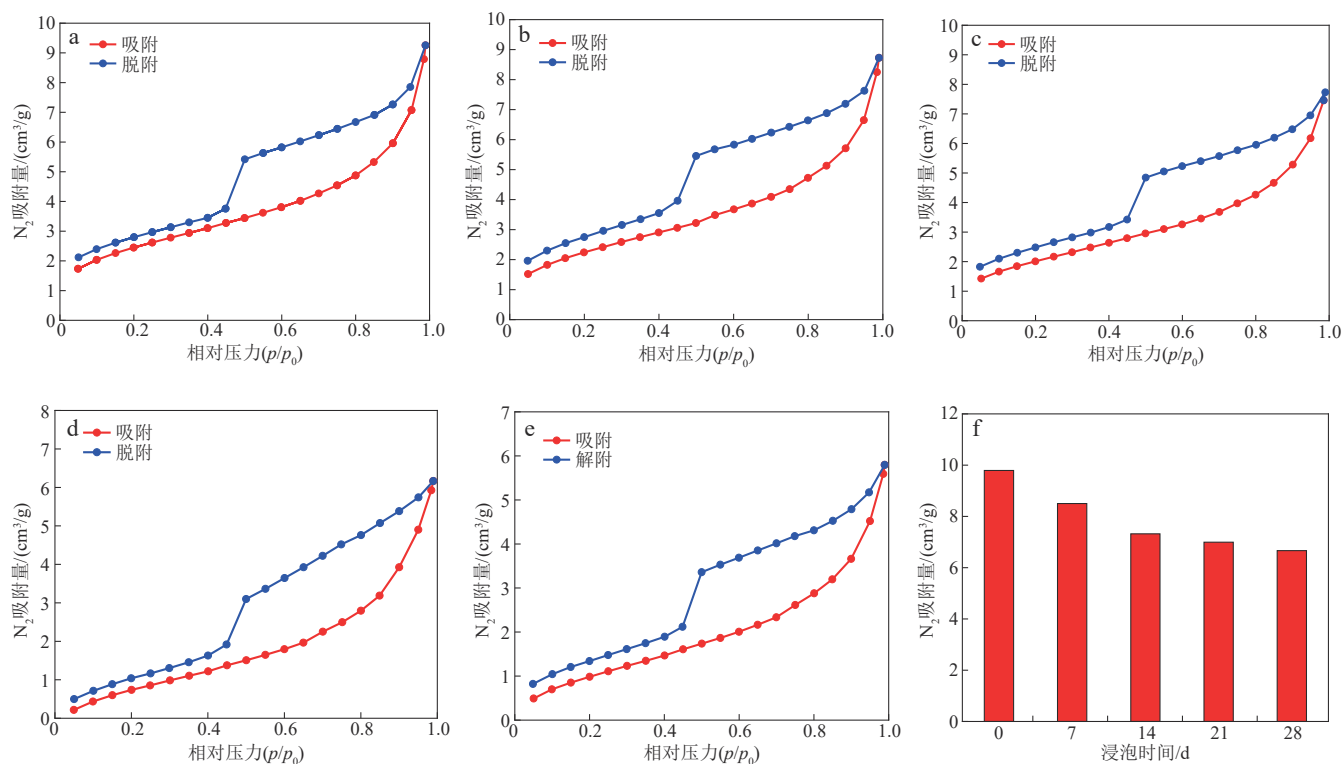


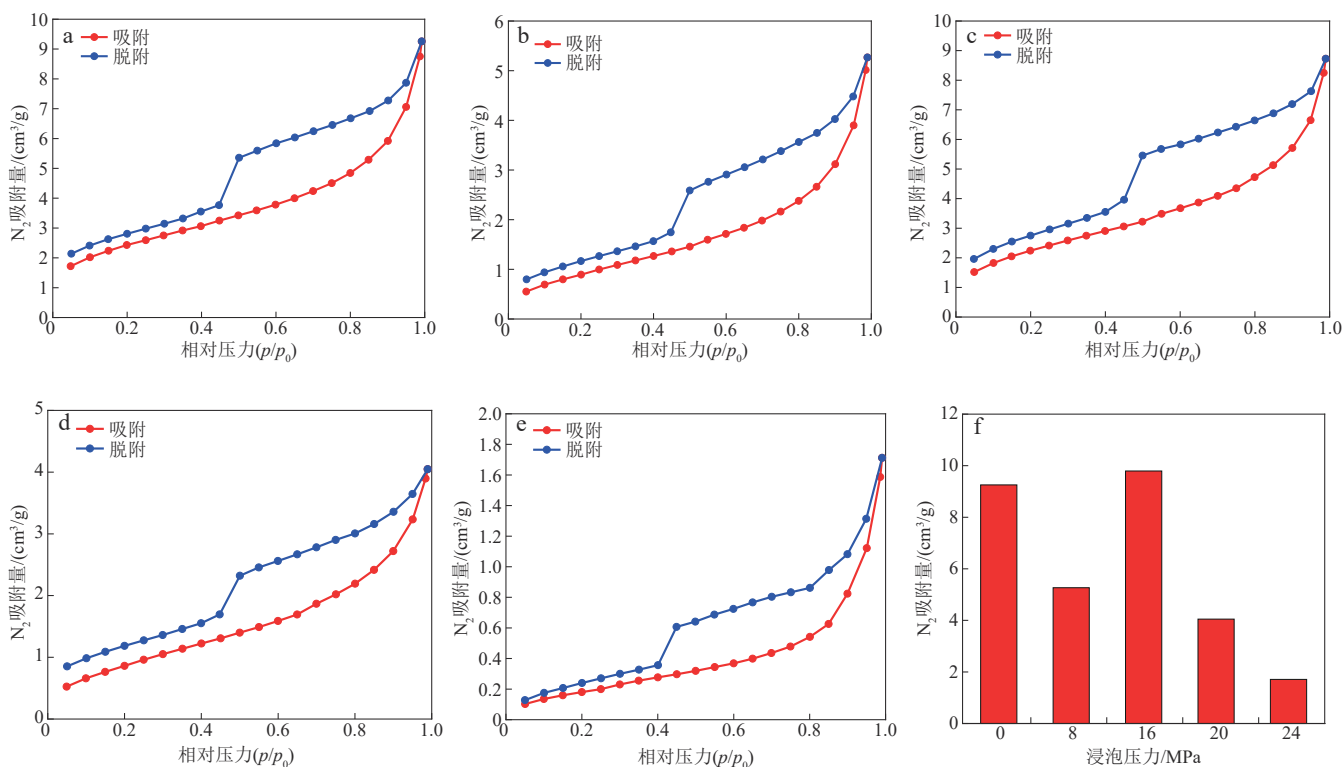
图6 不同实验条件下页岩样品CO₂等温吸附曲线

Fig. 6 CO₂ isothermal adsorption curves of shale samples under different experimental conditions

a. 浸泡时间;b. 浸泡压力;c. 处理条件

图7 不同浸泡时间下页岩样品 N_2 等温吸附-脱附曲线Fig. 7 N_2 isothermal adsorption-desorption curves of shale samples under different soaking time

a. 0 d; b. 7 d; c. 14 d; d. 21 d; e. 28 d; f. 不同浸泡时间

图8 不同浸泡压力下页岩样品 N_2 等温吸附-脱附曲线Fig. 8 N_2 isothermal adsorption-desorption curves of shale samples under different soaking pressures

a. 0 MPa; b. 7 MPa; c. 14 MPa; d. 21 MPa; e. 28 MPa; f. 不同浸泡压力

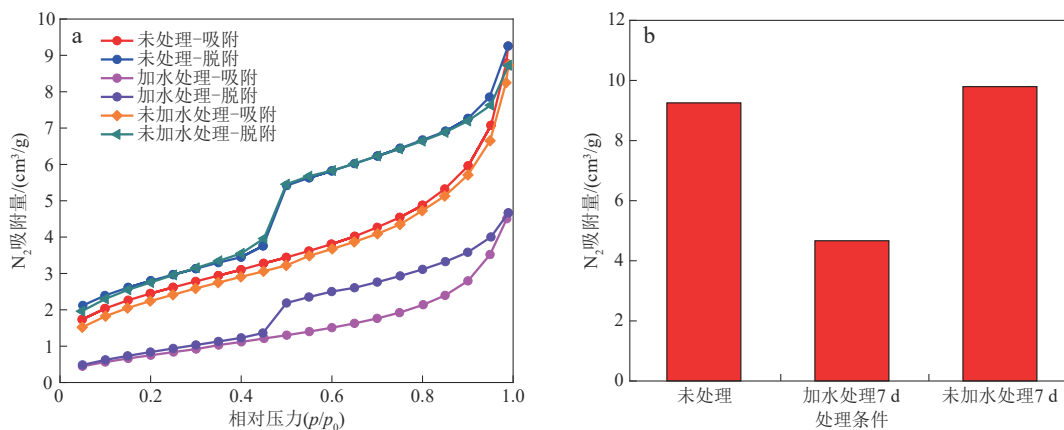
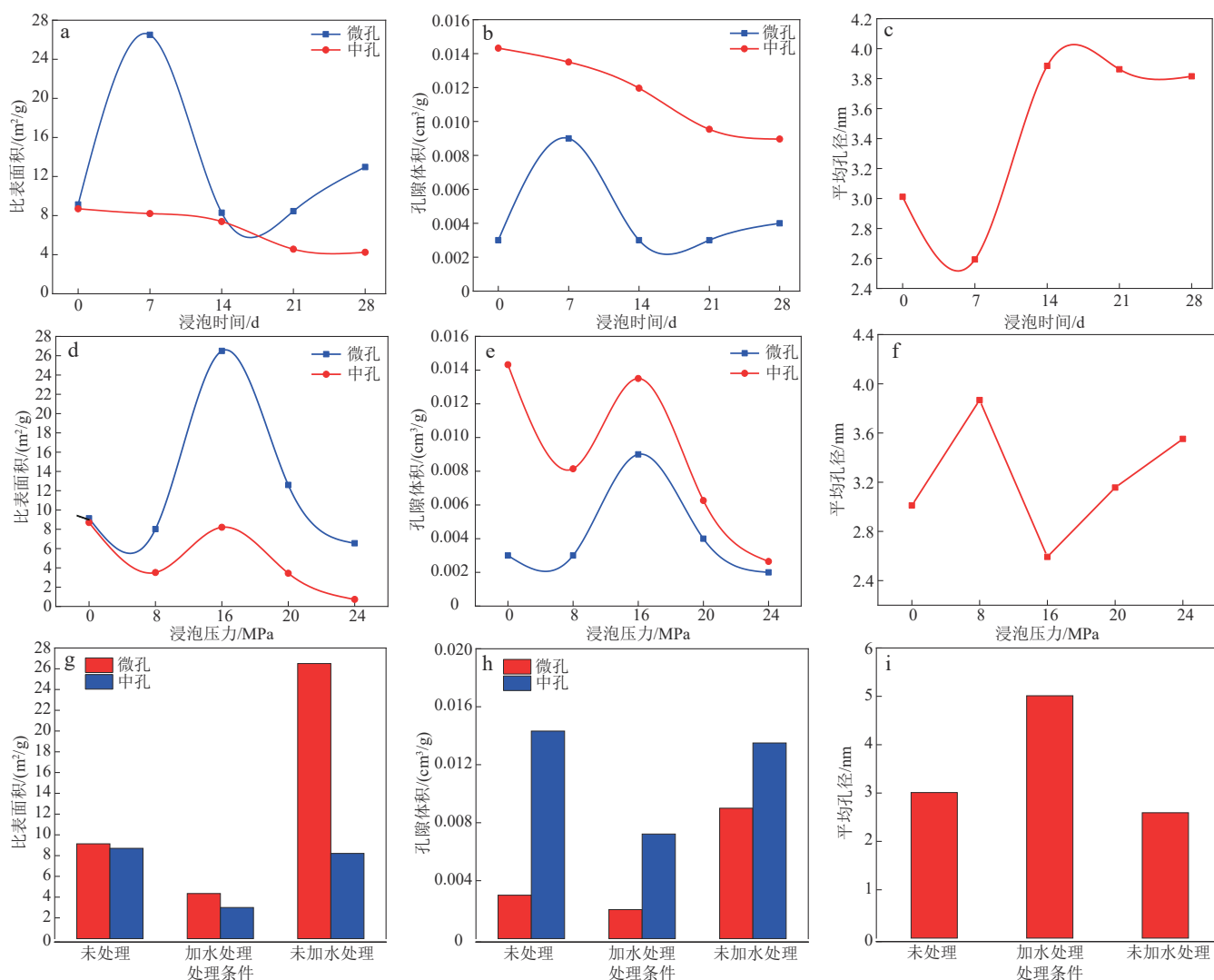
图9 不同处理条件下页岩样品 N_2 等温吸附-脱附曲线Fig. 9 N_2 isothermal adsorption-desorption curves of shale samples under different treatment conditionsa. N_2 等温吸附-脱附曲线; b. N_2 吸附量变化

图10 不同处理条件下页岩样品微孔、中孔比表面积和孔隙体积及平均孔径变化

Fig. 10 Variations in the specific surface areas and volumes of micropores and mesopores and changes in the average pore size of shale samples under different treatment conditions

a. 不同浸泡时间下比表面积变化; b. 不同浸泡时间下孔隙体积变化; c. 不同浸泡时间下平均孔径变化; d. 不同浸泡压力下比表面积变化; e. 不同浸泡压力下孔隙体积变化; f. 不同浸泡压力下平均孔径变化; g. 不同处理条件下比表面积变化; h. 不同处理条件下孔隙体积变化; i. 不同处理条件下平均孔径变化

蚀作用更强,因此页岩中更多的微孔转变为中孔和大孔。

2.5 孔隙度和渗透率变化规律

从上述实验发现SC-CO₂浸泡处理后,页岩中的矿物成分和孔隙结构发生改变,使得页岩内部形成了新的孔隙。为了进一步研究SC-CO₂对页岩孔渗变化以及渗流能力的影响,进行了孔隙度和渗透率测试(图11)。从图中可以看出在不同浸泡时间和浸泡压力处理后页岩孔隙度和渗透率变化趋势一致,对比图10可以发现孔隙度和渗透率的变化趋势与平均孔径大小变化一样,与微孔比表面积和孔隙体积变化趋势相反。说明微观孔隙结构的改变导致了页岩的孔隙度和渗透率的改变。

SC-CO₂浸泡时间为7 d时,浸泡压力为16 MPa时孔隙度和渗透率最小,此时SC-CO₂与页岩的相互作用中起主导作用的为SC-CO₂的吸附膨胀作用,大量的CO₂吸附在页岩的孔隙中,导致孔隙膨胀变形,大孔和中孔收缩成微孔,孔径变小,孔隙度和渗透率减小。SC-CO₂浸泡时间为14 d时,浸泡压力为8 MPa渗透率最大,此时起主导作用的为溶蚀和萃取作用,页岩中的矿物和有机质被溶解和萃取,形成了新的孔洞和微裂缝,微孔变成了中孔和大孔,导致孔隙度和渗透率增加。

对比了不同浸泡时间和浸泡压力下黏土矿物含量、碳酸盐矿物含量以及TOC降低量与渗透率变化关系(图12),同时为了进一步分析各种矿物成分和TOC降低对页岩渗透率增加的影响,本文对矿物成分和TOC降低量与渗透率的增加量进行了相关性拟合(图13)。

黏土矿物含量的降低会导致页岩渗透率的增加,页岩渗透率的增加与黏土矿物含量的降低呈现指数关系,但是两者之间的相关性较低($R^2=0.1914$)。Dai等

学者^[25]通过研究发现SC-CO₂处理后黏土矿物含量的降低与微孔体积的增加呈线性关系。由于SC-CO₂的溶蚀作用,黏土矿物被溶解后在其表面会产生大量的微孔隙,对页岩的渗透率增加产生积极影响,但是新增加的微孔也会增强对CO₂的吸附能力,页岩孔隙将吸附更多的CO₂,从而加强CO₂的吸附膨胀作用,使得原有孔隙孔径缩小,孔隙空间减小,对页岩渗透率的增加产生消极影响。

碳酸盐矿物含量的降低与渗透率的增加呈线性关系且相关性强($R^2=0.99779$)。在页岩基质孔隙中,碳酸盐矿物(方解石和白云石)以固体沉淀物的形式占据和堵塞了页岩中的孔隙空间。SC-CO₂浸泡处理后,碳酸盐矿物被溶解,页岩中被占据的孔隙空间得到了释放并形成了新的孔隙和微裂缝,增加了页岩内部的孔隙空间,改善了孔隙结构的连通性,对页岩渗透率的增加起到了积极影响。

TOC降低与页岩渗透率的增加正相关并呈指数关系,说明TOC含量越低,渗透率增加的越大。页岩中的有机质是微孔发育的主要场所。TOC越大,页岩中有机质含量越高,微孔数量越多,页岩的吸附能力越强。大量的CO₂吸附在页岩孔隙中使得页岩的原生孔隙孔径变小。TOC降低说明页岩中堵塞和占据页岩孔隙的有机质被萃取和溶解,改善了页岩的孔隙空间。有机质减少导致微孔的数量减少,CO₂的吸附能力降低。

2.6 润湿性变化规律

2.6.1 SC-CO₂浸泡处理对页岩润湿性的影响

页岩样品初始接触角小于50°属于强水湿^[26],SC-CO₂浸泡处理后,接触角增大并且随着浸泡时间的增

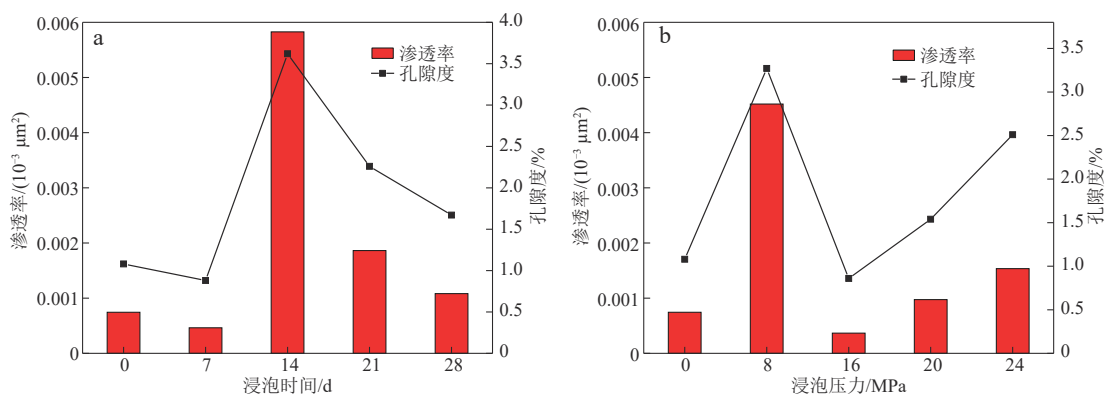


图11 不同实验条件下页岩样品孔隙度和渗透率变化

Fig. 11 Variations in the porosity and permeability of shale samples under different experimental conditions

a. 浸泡时间;b. 浸泡压力

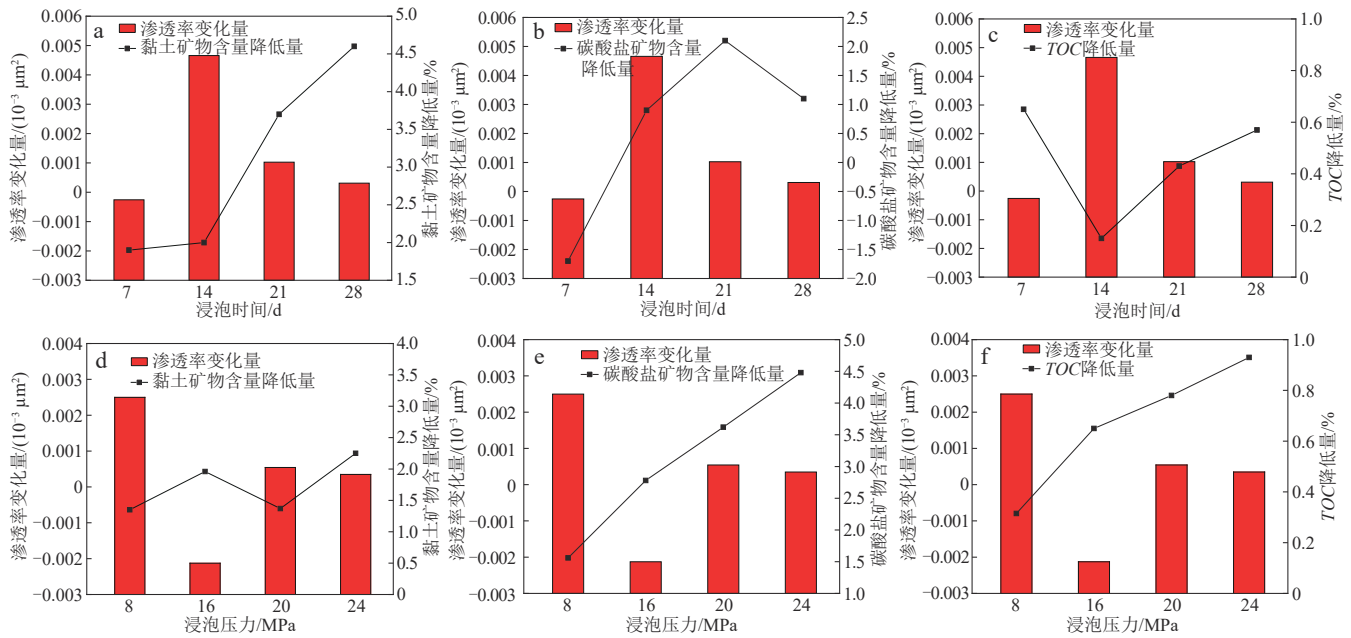


图12 不同实验条件下页岩样品中矿物含量和TOC降低量与渗透率变化量关系

Fig. 12 Relationship between mineral content and TOC reduction and permeability change in shale samples under different experimental conditions

a. 不同浸泡时间下黏土矿物含量和渗透率变化; b. 不同浸泡时间下碳酸盐矿物含量和渗透率变化; c. 不同浸泡时间下TOC和渗透率变化; d. 不同浸泡压力下黏土矿物含量和渗透率变化; e. 不同浸泡压力下碳酸盐矿物含量和渗透率变化; f. 不同浸泡压力下TOC和渗透率变化

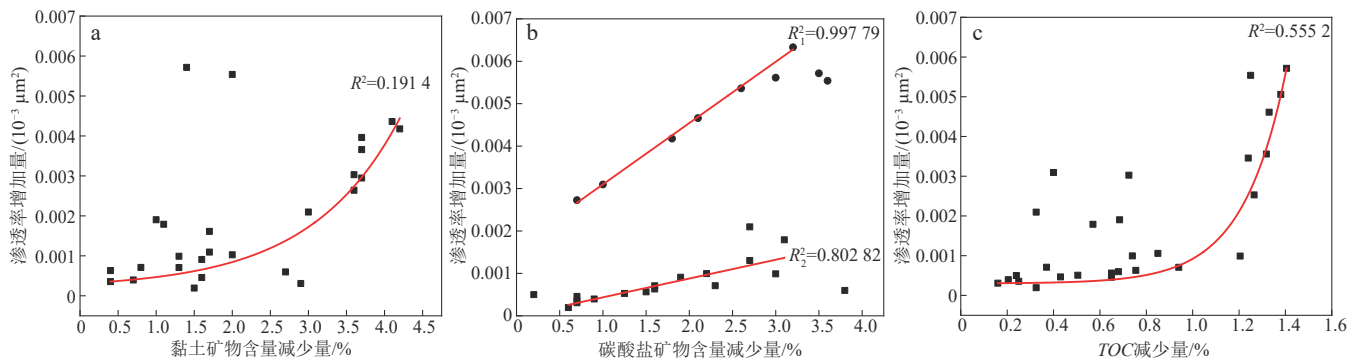


图13 矿物含量和TOC减少量与渗透率相关性

Fig. 13 Mineral content and TOC reduction correlated with permeability

a. 黏土矿物含量; b. 碳酸盐矿物含量; c. TOC

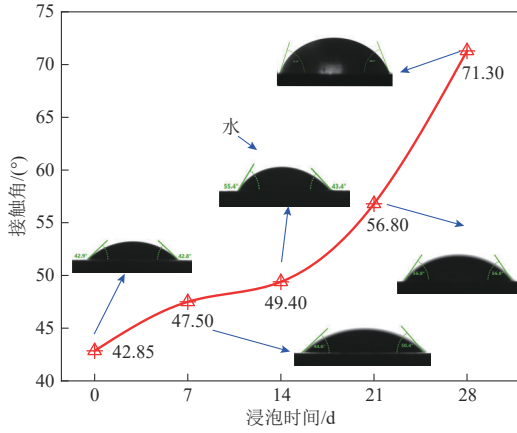
加而增大,页岩的润湿性由强水湿变为弱水湿和中等润湿(图14)。

页岩润湿性由页岩表面的矿物决定。页岩中的黏土矿物、石英和碳酸盐矿物属于亲水性矿物,因此页岩通常具有亲水性。除此之外有机物的存在会增加页岩表面的亲水性。SC-CO₂处理后黏土矿物、碳酸盐矿物和有机质含量降低,削弱了页岩的亲水性,导致其表面变得疏水。

SC-CO₂处理后虽然相对石英含量有所增加,但石英表面的化学基团发生了反应和变化。石英中的主要无机基团为Si-O-Si和Si-OH,其中Si-OH的含量大于

Si-O-Si。Si-OH基团是亲水的并且具有高活性, Si-O-Si基团是疏水的。因此,被Si-OH基团覆盖的页岩表面倾向于亲水,而其余被Si-O-Si基团覆盖的页岩表面倾向于疏水。SC-CO₂处理后Si-OH基团之间会发生缩合反应^[27],使得更多的Si-OH转化为Si-O-Si基团,从而导致页岩表面更加疏水。

页岩表面的润湿性与毛细力有一定的关系,孔径的增加,降低了毛细管力和对水的吸引力,从而削弱了页岩表面的亲水性。同时还与页岩表面粗糙度的变化有关,由于SC-CO₂的溶蚀作用,页岩表面粗糙度增加,使得页岩-水的接触角增大。

图14 SC-CO₂处理后页岩-水接触角变化Fig. 14 Changes in shale-water contact angle after soaking in SC-CO₂

2.6.2 温度和压力对页岩-CO₂-水体系接触角的影响

如图15所示,随着压力的增加,接触角明显增大,但在高压下接触角增加的幅度小于低压。随着温度的增加,接触角减小,但减小的幅度较低,说明温度对于页岩-CO₂-水体系接触角的影响小于压力对于页岩-CO₂-水体系接触角的影响。

从物理上讲,随着压力的增加,CO₂内聚能密度增加,页岩与CO₂分子间的相互作用增加,导致岩石表面和CO₂之间的分子间吸引力增加,从而增强了CO₂吸附,使岩石润湿性改变为强CO₂润湿。CO₂在岩石基质上的吸附增强是由于CO₂/页岩内聚能减少,并且在高压下CO₂与岩石之间的黏附能增加。CO₂和页岩之间增加的黏附能降低了页岩和CO₂之间的界面张力,从

而增强了岩石表面的疏水性,接触角变大。

$$\cos \theta = \frac{\Delta \rho}{\gamma_{\text{cw}}} I - 1 \quad (8)$$

式中: θ 为接触角,°; γ_{cw} 为气-液界面张力,mN/m; I 为范德华势积分; $\Delta \rho$ 是气-液之间密度差,kg/m³。

其中 $\Delta \rho$ 表示为

$$\Delta \rho = \rho_{\text{lf}} - \rho_{\text{g}} \quad (9)$$

式中: ρ_{lf} 为液膜密度,kg/m³; ρ_{g} 为气体密度,kg/m³。

I 通常表示为

$$I = - \int_{Z_{\min}}^{\infty} V(z) dz \quad (10)$$

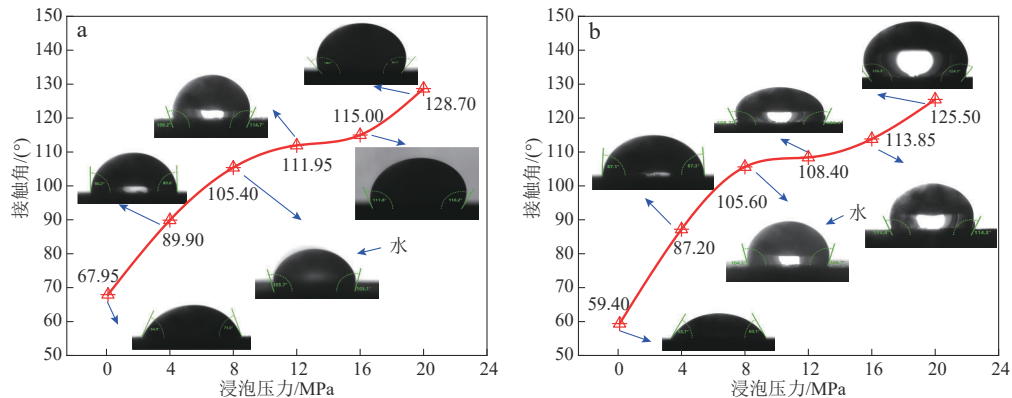
式中: V 描述由于分子间作用力,吸附分子偏向润湿基底而不是形成液滴; z 为液滴分子到基底表面的垂直距离,nm; $Z_{\min}$ 为液滴分子到基底表面最小距离。

$$V = V_s - V_l \quad (11)$$

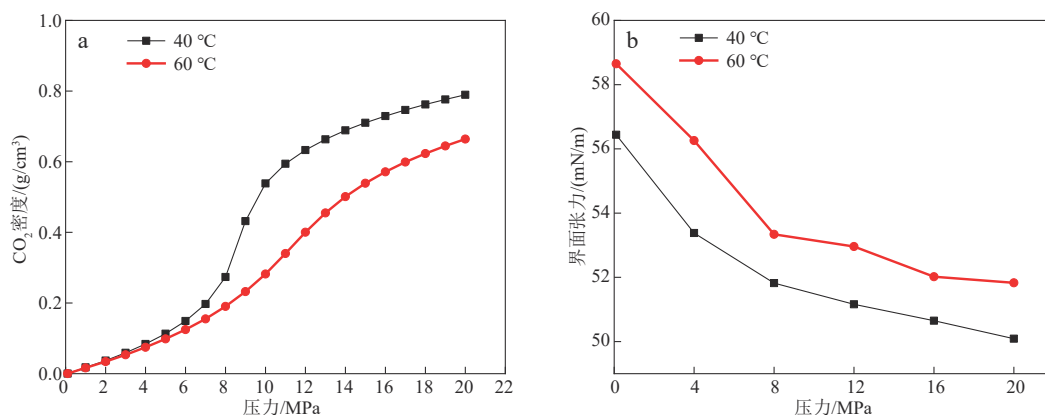
式中: V_s 为吸附分子因基底产生的势能,meV; V_l 为假设吸附分子位于相同位置因基底产生的势能,meV。

从公式(8)可以看出接触角的余弦值与气-液之间的密度差成正比,与气-液之间的界面张力成反比关系^[28]。图16为不同温度和压力下CO₂密度变化图和CO₂-水界面张力图。由于CO₂气体的高压缩性,压力对气体密度影响非常显著,而压力对CO₂-水的界面张力影响变化不明显。因此接触角的余弦值主要受到气-液之间的密度差的影响。

高压下接触角没有非常明显变化,是因为CO₂溶解在水中形成碳酸,使岩石表面溶解从而增加岩石表面粗糙度,导致接触角减小。高压下高表面粗糙度导致的接触角减小,抵消了增加的接触角,所以高压下接触角无明显变化^[29-30]。

图15 不同温度下页岩-CO₂-水体系接触角与浸泡压力关系Fig. 15 Relationship between the contact angle of shale-CO₂-water system and soaking pressure at different temperatures

a. 40 °C; b. 60 °C

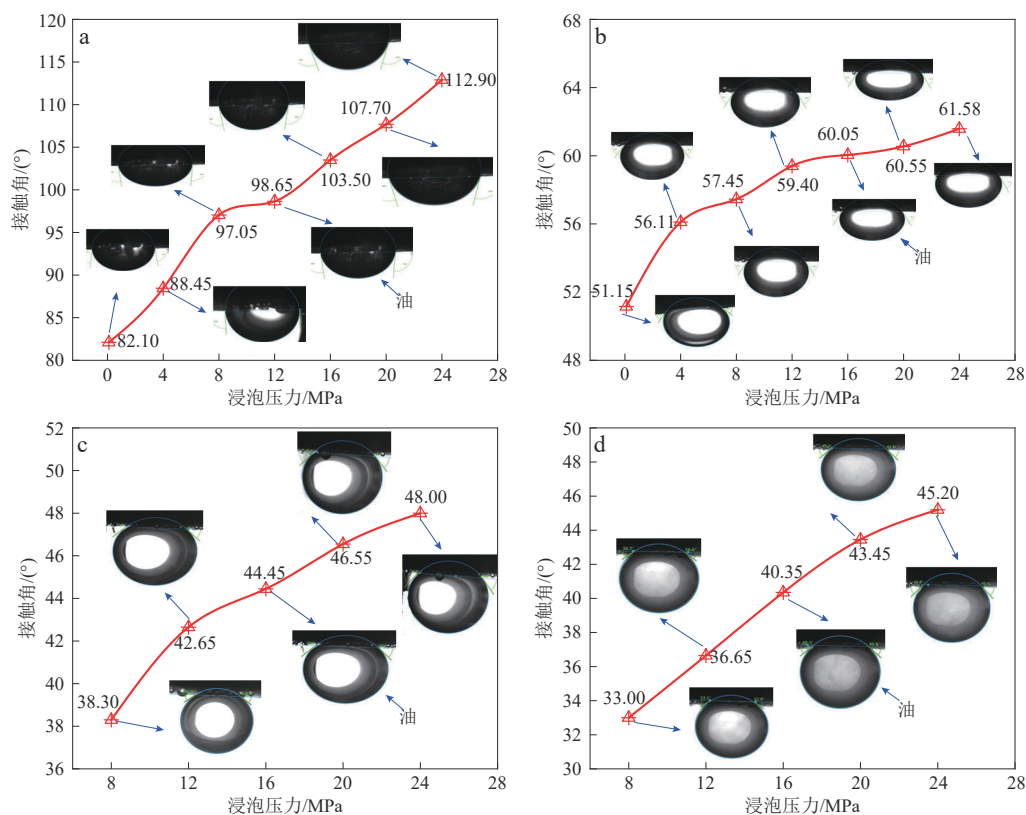
图16 不同温度和压力下CO₂密度和CO₂-水界面张力变化Fig. 16 Changes in CO₂ density and CO₂-water interfacial tension under varying temperatures and pressuresa. CO₂密度变化;b. CO₂-水界面张力变化

2.6.3 温度和压力对页岩-SC-CO₂-油体系接触角的影响

页岩-油与页岩-SC-CO₂-油体系的接触角随着压力的增加而增大,随着温度的增加而减小(图17)。从公式(8)可知接触角与两相液体(油和水)之间的密度

差和界面张力有关,但是由于液体具有不可压缩性,所以油水之间的密度差几乎不变,因此密度差可以视为一个常数,因此接触角的变化主要与界面张力的变化有关。

油-水之间的界面张力呈线性变化,随着压力的增加而增加,随着温度的增加而减小(图18)。当压力

图17 不同温度下页岩-油接触角和页岩-SC-CO₂-油体系接触角与浸泡压力关系Fig. 17 Relationship between shale-oil contact angle, shale-SC-CO₂-oil contact angle and soaking pressure under different temperaturesa. 40 °C下页岩-油接触角与浸泡压力关系;b. 60 °C下页岩-油接触角与浸泡压力关系;c. 40 °C下页岩-SC-CO₂-油体系接触角与浸泡压力关系;d. 60 °C下页岩-SC-CO₂-油体系接触角与浸泡压力关系

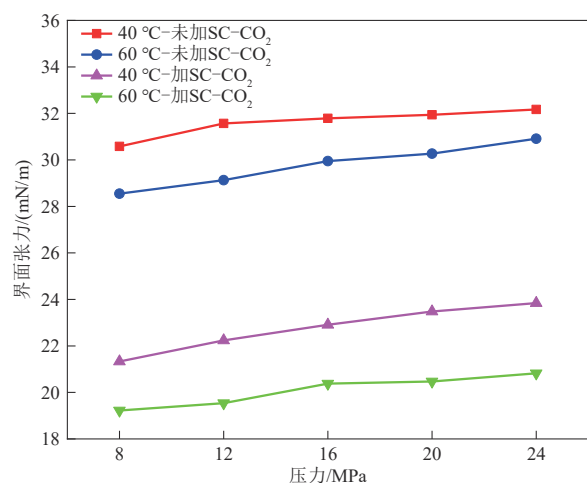


图18 不同温度和压力下油-水界面张力变化

Fig. 18 Changes in interfacial tension under varying temperatures and pressures

增加时,油和水之间的界面间距减小,油水分子间的排斥作用增大,分子间的相互作用增强,从而导致了界面张力的增大;另一方面压力的增加使得油、水体系中分子的扩散能力降低,油水分子之间的相互渗透能力减弱。随着温度的增加,分子间的运动速率加快,分子扩散能力增强,分子间各向异性增强,作用力减小,油-水之间的界面张力降低^[31]。

由于SC-CO₂的高扩散性,SC-CO₂会迅速扩散溶解到油中,降低油水之间的界面张力,使得接触角减小。CO₂与油之间的主要作用为范德华力,而CO₂与水之间的主要作用为静电作用。范德华力作用使得更多的CO₂逐渐向油分子中溶解,而静电作用使得更多的水分子向CO₂靠近。因此在这两种作用力共同的作用下,油和水分子之间相互靠近,导致了油-水分子之间各向异性增强,降低了油-水之间的界面张力^[32]。

3 结论

1) SC-CO₂与页岩的相互作用机制为萃取和溶蚀作用以及吸附膨胀作用。溶蚀和萃取作用使得页岩产生新的孔隙和微裂缝并且扩宽了原生孔径。而吸附膨胀作用使部分大孔和中孔收缩变成微孔,同时矿物溶解后生产沉淀物和部分矿物迁移会堵塞孔隙和喉道,引发孔隙闭合现象。

2) SC-CO₂浸泡处理后页岩中的黏土矿物、碳酸盐矿物成分比例、有机质含量降低,石英所占比例增加。浸泡时间和浸泡压力增加会增强SC-CO₂与页岩的相互作用,使得页岩的矿物成分和有机质含量变化更加明显。

3) SC-CO₂浸泡处理后页岩的润湿性由强水湿变为弱水湿和中等润湿。页岩润湿性的变化受到矿物成分含量、有机质含量、孔隙结构变化和表面粗糙度的共同影响。

参 考 文 献

- [1] 殷宏. 超临界CO₂与页岩相互作用机理的实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
YIN Hong. Experimental study on the interaction mechanism between supercritical CO₂ and shale[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [2] 李宁, 金之钧, 张士诚, 等. 水/超临界二氧化碳作用下的页岩微观力学特性[J]. 石油勘探与开发, 2023, 50(4): 872-882.
LI Ning, JIN Zhijun, ZHANG Shicheng, et al. Micro-mechanical properties of shale due to water/supercritical carbon dioxide-rock interaction[J]. Petroleum Exploration and Development, 2023, 50(4): 872-882.
- [3] 曾凡辉, 张蕾, 陈斯瑜, 等. 水化作用下页岩微观孔隙结构的动态表征——以四川盆地长宁地区龙马溪组页岩为例[J]. 天然气工业, 2020, 40(10): 66-75.
ZENG Fanhui, ZHANG Qiang, CHEN Siyu, et al. Dynamic characterization of microscopic pore structures of shale under the effect of hydration: A case study of Longmaxi Formation shale in the Changning area of the Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(10): 66-75.
- [4] LAHANN R, MASTALERZ M, RUPP J A, et al. Influence of CO₂ on New Albany shale composition and pore structure[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 108: 2-9.
- [5] YU Chunsheng, ZHAO Xiao, JIANG Qi, et al. Shale microstructure characteristics under the action of supercritical carbon dioxide (Sc-CO₂)[J]. Energies, 2022, 15(22): 8354.
- [6] MENG Siwei, JIN Xu, TAO Jiaping, et al. Evolution characteristics of mechanical properties under supercritical carbon dioxide treatment in shale reservoirs[J]. ACS Omega, 2021, 6(4): 2813-2823.
- [7] 吴迪, 耿岩岩, 肖晓春, 等. 页岩储层超临界CO₂增透规律实验[J]. 特种油气藏, 2022, 29(1): 66-72.
WU Di, GENG Yanyan, XIAO Xiaochun, et al. Experimental study on variation pattern of enhanced permeability of supercritical CO₂ in shale reservoirs[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2022, 29(1): 66-72.
- [8] 周冰, 金之钧, 刘全有, 等. 苏北盆地黄桥地区富CO₂流体对油气储-盖系统的改造作用[J]. 石油与天然气地质, 2020, 41(6): 1151-1161.
ZHOU Bing, JIN Zhijun, LIU Quanyou, et al. Alteration of reservoir-caprock systems by using CO₂-rich fluid in the Huangqiao area, North Jiangsu Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2020, 41(6): 1151-1161.
- [9] YIN Hong, ZHOU Junping, JIANG Yongdong, et al. Physical and structural changes in shale associated with supercritical CO₂ exposure[J]. Fuel, 2016, 184: 289-303.
- [10] PAN Yi, HUI Dong, LUO Pingya, et al. Experimental

- investigation of the geochemical interactions between supercritical CO₂ and shale: Implications for CO₂ storage in gas-bearing shale formations[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1963–1978.
- [11] PAN Yi, HUI Dong, LUO Pingya, et al. Influences of subcritical and supercritical CO₂ treatment on the pore structure characteristics of marine and terrestrial shales [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 28: 152–167.
- [12] 李威, 徐建永, 刘志峰, 等. 幔源CO₂对渤海海域秦皇岛29构造带油气成藏的影响[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(2): 418–428.
- LI Wei, XU Jianyong, LIU Zhifeng, et al. Influence of mantle-derived CO₂ on hydrocarbon accumulation in Qinhuangdao 29 tectonic zone, Bohai Sea[J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(2): 418–428.
- [13] 孙靖, 尤新才, 薛晶晶, 等. 准噶尔盆地异常压力特征及其对深层-超深层致密储层的影响[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(2): 350–365.
- SUN Jing, YOU Xincan, XUE Jingjing, et al. Characteristics of abnormal pressure and its influence on deep and ultra-deep tight reservoirs in the Junggar Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(2): 350–365.
- [14] BAI Bing, NI Hongjian, SHI Xian, et al. The experimental investigation of effect of supercritical CO₂ immersion on mechanical properties and pore structure of shale [J]. *Energy*, 2021, 228: 120663.
- [15] MEMON S, FENG Runhua, ALI M, et al. Supercritical CO₂-shale interaction induced natural fracture closure: implications for scCO₂ hydraulic fracturing in shales [J]. *Fuel*, 2022, 313: 122682.
- [16] ZHOU Junping, YIN Hong, TAN Jingqiang, et al. Pore structural characterization of shales treated by sub-critical and supercritical CO₂ exposure [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(9): 6603–6613.
- [17] JIA Yunzhong, LU Yiyu, ELSWORTH D, et al. Surface characteristics and permeability enhancement of shale fractures due to water and supercritical carbon dioxide fracturing [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 165: 284–297.
- [18] AO Xiang, LU Yiyu, TANG Jiren, et al. Investigation on the physics structure and chemical properties of the shale treated by supercritical CO₂ [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 20: 274–281.
- [19] 陈钰婷. 超临界二氧化碳作用下页岩力学特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- CHEN Yuting. Test study on the effects of supercritical CO₂ on shale mechanical properties[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [20] KNEZ Ž, CÖR D, HRNČIĆ M K. Solubility of solids in sub- and supercritical fluids: A review 2010–2017 [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(4): 860–884.
- [21] OTA M, SATO Y, SMITH R L, Jr, et al. Predictive dimensionless solubility (pDS) model for solid solutes in supercritical CO₂ that requires only pure-component physical properties [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2018, 136: 251–261.
- [22] BIAN Xiaoqiang, DU Zhimin, TANG Yong. An improved density-based model for the solubility of some compounds in supercritical carbon dioxide [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 519 (1/2): 16–21.
- [23] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051–1069.
- [24] POLANYI M. The potential theory of adsorption: Authority in science has its uses and its dangers. [J]. *Science*, 1963, 141 (3585): 1010–1013.
- [25] DAI Xuguang, WANG Meng, WEI Chongtao, et al. Factors affecting shale microscopic pore structure variation during interaction with supercritical CO₂ [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 38: 194–211.
- [26] IGLAUER S, PENTLAND C H, BUSCH A. CO₂ wettability of seal and reservoir rocks and the implications for carbon geo-sequestration [J]. *Water Resources Research*, 2015, 51 (1): 729–774.
- [27] ZHAO Jianfei, WANG Zhouhua, GUO Ping, et al. Molecular level investigation of methane and carbon dioxide adsorption on SiO₂ surface [J]. *Computational Materials Science*, 2019, 168: 213–220.
- [28] YEKEEN N, PADMANABHAN E, SEVOO T A, et al. Wettability of rock/CO₂/brine systems: A critical review of influencing parameters and recent advances [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 88: 1–28.
- [29] AL-YASERI A Z, LEBEDEV M, BARIFCANI A, et al. Receding and advancing (CO₂+brine+quartz) contact angles as a function of pressure, temperature, surface roughness, salt type and salinity [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 93: 416–423.
- [30] ARIF M, ABU-KHAMSIN S A, ZHANG Yihuai, et al. Experimental investigation of carbonate wettability as a function of mineralogical and thermo-physical conditions [J]. *Fuel*, 2020, 264: 116846.
- [31] 史俊勤. 超临界二氧化碳溶胀原油及降低油水界面张力的分子模拟研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.
- SHI Junqin. Molecular simulation studies of supercritical CO₂ swelling oil and reducing oil/water interfacial tension [D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2015.
- [32] SADLEJ J, MAKAREWICZ J, CHAŁASIŃSKI G. *Ab initio* study of energy, structure and dynamics of the water-carbon dioxide complex [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 109(10): 3919–3927.

(编辑 张亚雄)